



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1847.

2 /

Annales
D A A

A LEIPZICK,
CHEZ MICHELSEN.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinot, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR

LES SOPHISTICATIONS DE LA FARINE ;

PAR M. F. DONNY,
Agrégé à l'Université de Gand.

(Présenté à l'Académie de Bruxelles, dans la séance du 7 novembre 1846.)

On rencontre fréquemment des farines de froment et de seigle contenant des substances étrangères : on y trouve, le plus souvent, de la fécule de pommes de terre, de la farine de féveroles ou des poudres calcaires; d'autres fois, mais plus rarement, elles sont adultérées par les farines de vesces, de pois, de maïs, de riz, de sarrasin, et même par la poudre de tourteaux de lin. Du reste, l'emploi de ces substances doit varier d'après leur prix et d'après les localités.

Je rappellerai dans ce travail les procédés proposés pour rechercher toutes ces fraudes; j'en discuterai le mérite, et j'indiquerai les moyens nouveaux que mes expériences me permettent de proposer pour la découverte des fraudes les moins faciles à constater.

Un système unique sert de base à ces moyens nouveaux ; il consiste en général :

1°. A modifier la substance suspecte au moyen de réactifs chimiques ou de manipulations mécaniques (1) ;

2°. A examiner à la loupe les résultats de ces modifications, pour juger, par cette inspection, si la substance est pure ou sophistiquée. Cet examen exige l'emploi de deux loupes différentes. Dans la recherche des sophistications par la farine de féveroles ou de vesces, la loupe doit grossir environ dix fois les dimensions linéaires de l'objet ; dans toutes les autres investigations, elle doit produire un grossissement linéaire d'environ vingt fois. Ces loupes se trouvent réunies dans l'instrument connu sous le nom de *loupe montée*, de Raspail, et dans mon étui à réactifs (2).

ARTICLE I. — *Sophistication par la fécule de pommes de terre.*

Pour découvrir la sophistication de la farine de froment par la fécule de pommes de terre, on a eu recours aux moyens suivants :

1°. La simple inspection microscopique ;

2°. L'extraction mécanique du gluten ;

3°. La distillation sèche ;

4°. La trituration de la farine ;

5°. La précipitation de la fécule.

Je vais passer tous ces procédés en revue.

Inspection microscopique. — Dans un Mémoire dont M. Caventou a fait insérer un extrait dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXI, M. Villars indique en

(1) Avant d'être soumises au procédé qui doit les modifier, les farines doivent subir une double opération préparatoire : il faut d'abord les remuer en tous sens, afin d'en mélanger exactement toutes les parties ; il faut ensuite le

(2) une forme de cube de 15 centimètres de côté, contient tout ce qu'il faut pour l'analyse des farines (voir *fig. 1*).

chiffres les grandeurs respectives des globules de l'amidon de froment et de ceux de la fécule de pommes de terre, prises au maximum et au minimum, et il conclut de ces chiffres que les diamètres des globules de fécule sont trois fois plus grands que ceux des globules d'amidon.

Depuis lors, M. Payen s'est livré à l'examen microscopique d'un grand nombre de féculs différentes. Il résulte de son travail que les globules amylacés du froment diffèrent de ceux de la fécule de pommes de terre, sous le double rapport de la forme extérieure et de la taille (1). La principale différence de forme consiste en ce qu'un bon microscope fait distinguer, sur les globules de la fécule, une série de cercles concentriques et la marque du hile, caractères qui manquent ou ne sont point apparents sur les globules du froment. Quant à la différence de taille, on peut s'en faire une idée par les chiffres suivants, qui expriment, en millièmes de millimètre, le maximum de la longueur naturelle des globules extraits des pommes de terre et du froment :

Tubercules de grosses pommes de terre de Rohan . .	185
Plusieurs variétés de pommes de terre	140
Fruit du blé blanc	50

M. Raspail s'est également occupé de l'examen microscopique des globules amylacés. Il a donné le dessin des formes que ces petits corps affectent ordinairement, et l'indication, en fractions de ligne, du maximum de leur grandeur (2).

Les résultats remarquables de tous ces travaux ont dû conduire à l'idée, qu'un simple examen microscopique suffirait pour constater la présence de la fécule de pommes de terre dans la farine de froment. Aussi a-t-on vu plusieurs chimistes indiquer l'inspection microscopique *très-attentive* comme un moyen de découvrir ce genre de fraude, et

(1) Dumas, *Chimie appliquée*, tome VI, nos 3412 et 3413.

(2) *Nouveau Système de Chimie organique*, nos 1007 à 1037.

M. Raspail public qu'il se faisait fort de reconnaître ainsi la sophistication d'une farine qui ne contiendrait qu'un centième de fécule de pommes de terre.

Une simple inspection microscopique peut donc faire reconnaître la fraude ; mais , pour mériter quelque confiance , une pareille recherche exige un observateur habile, et cette habileté ne s'acquiert qu'à la longue et à l'aide d'instruments coûteux. Dès lors, la simple inspection microscopique ne peut être considérée comme un procédé pratique ; et ce qui le prouve d'ailleurs, ce sont les tentatives réitérées que l'on a faites pour y substituer des procédés moins délicats.

Extraction du gluten. — Comme la farine de froment contient du gluten peu soluble dans l'eau, tandis que la fécule de pommes de terre ne contient rien de semblable, il est évident qu'en ajoutant de la fécule à la farine, on augmente la masse de celle-ci, sans augmenter le moins du monde la quantité de gluten qui s'y trouve naturellement ; l'addition de fécule profite à l'amidon seul, et, par suite, la proportion de gluten, comparativement à la masse, se trouve diminuée.

On a conclu de là, que la simple comparaison entre la masse de la farine suspecte et la quantité du gluten qu'on en retirait mécaniquement ferait connaître si cette farine se trouvait sophistiquée. M. Henri accordait même tant de confiance à ce moyen, qu'il le préférait à l'inspection microscopique (1). Pour expliquer cette confiance, il faut ajouter que M. Henri paraît avoir cru que les farines de froment contenaient, toutes et toujours, une proportion à peu près constante de gluten sec, proportion qu'il fixe à $10 \frac{1}{4}$ pour 100, comme résultat moyen de vingt-cinq à trente expériences.

Mais en cela il se trompait ; car il est bien constaté au-

jourd'hui que la proportion de gluten varie considérablement d'une farine à l'autre, cette proportion s'élevant quelquefois jusqu'au delà de 22 centièmes, d'après des expériences citées par M. Dumas (1), et descendant, d'autres fois, jusqu'au-dessous de 6 pour 100, d'après les analyses de MM. Barruel et Orfila (2).

On voit, d'après cela, que, d'un côté, une très-faible proportion de gluten n'est pas toujours un indice de sophistication, et que, d'un autre côté, la fraude pourrait fort bien coexister avec des proportions assez fortes de cette substance. Dès lors, l'extraction mécanique du gluten ne peut conduire à des résultats certains, et doit être écartée.

Distillation sèche. — M. Rodriguez (de Buenos-Ayres) a publié en 1830 (3) des expériences dont le résultat semblait au premier abord mériter une attention sérieuse. Ayant distillé dans une cornue de grès, à une forte chaleur, de la farine pure de froment, il a trouvé que le produit de la distillation était parfaitement neutre. Traités de la même manière, les farines de riz et de maïs, l'amidon de froment et de pommes de terre, lui ont donné des produits acides; les farines de haricots, de lentilles et de pois, et le gluten humide, des résultats alcalins. Ayant déterminé avec soin le degré d'acidité ou d'alcalinité de ces différents produits, il a trouvé que divers mélanges de la farine de froment avec quelques-unes des farines énumérées ci-dessus donnaient les mêmes résultats que si l'on eût distillé ces dernières farines seules; et, par exemple, il a obtenu d'un mélange de parties égales de farine de froment et de fécule de pommes de terre un produit dont l'acidité était exactement la-même que si l'on n'eût distillé que la fécule de pommes de terre. Il semblait permis de conclure de ces expériences qu'une farine de froment qui donnerait à la distillation un

(1) *Chimie appliquée*, tome VI, n° 5632.

(2) DEVERGIE, *Médecine légale*, tome II, page 874.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, tome XLV, page 55.

produit acide devrait être mélangée de fécule de pommes de terre, de farine de riz ou de maïs, ou de quelque substance analogue, et qu'une sophistication, par addition de farine de haricots, de lentilles ou de pois, se décèlerait par un produit alcalin. Malheureusement les espérances que la publication de M. Rodriguez avait fait concevoir ne se sont pas réalisées. Son procédé n'a de valeur qu'autant qu'on puisse admettre comme constant que les produits de la farine de froment sont toujours neutres, ceux des semences légumineuses toujours alcalins; ceux de la fécule de pommes de terre, du riz et du maïs, toujours acides. Or, si l'on peut accepter l'acidité et l'alcalinité des deux derniers produits, on ne saurait admettre également la neutralité constante du premier. M. Bussy assure, au contraire, que le blé lui a constamment donné un produit acide (1), et mes expériences personnelles tendent à confirmer les siennes. On conçoit au reste, fort bien, que le résultat de la distillation sèche de la farine de froment puisse présenter des caractères différents. D'un côté, cette farine est presque entièrement composée d'amidon, que M. Rodriguez a reconnu acide, et de gluten, qu'il a reconnu alcalin; et, d'un autre côté, les proportions respectives de gluten et d'amidon sont extrêmement variables. D'après cela, il est tout naturel que le caractère du produit de la distillation varie également, suivant que l'élément acide domine l'élément alcalin, en neutralise les effets, ou se trouve plus faible que lui.

Trituration de la farine. — Le *Traité de Chimie appliquée*, de M. Dumas, contient la description d'un procédé plus rationnel, précédemment indiqué par M. Gay-Lussac dans ses cours. « Il consiste à broyer quelques grammes de » la farine suspecte dans un petit mortier d'agate, à l'é- » tendre d'eau, puis à filtrer. S'il y a de la fécule, quelques- » uns de ses grains, en raison de leur volume, de leur

» forme et de leur texture plus lâche, seront déchirés et
 » désagrégés au point de céder à l'eau assez de leur substance pour que celle-ci, après avoir été filtrée, se colore
 » en bleu par l'iode. Dans la farine pure, les granules de
 » l'amidon, plus petits, plus plats, plus résistants, ne
 » seront pas sensiblement entamés; et l'eau, après le
 » broyage et la filtration, ne se colorera pas ou donnera,
 » par l'iode, une très-légère nuance vineuse instable (1). »

Toutes les féculles, convenablement broyées, cèdent à l'eau une matière amylacée susceptible de se colorer par l'iode; mais cette propriété n'est pas également prononcée dans les diverses espèces provenant de plantes différentes. La fécule de pommes de terre se désagrége facilement sous le pilon, l'amidon de blé exige un effort plus considérable : aussi, en triturant convenablement (ni trop ni trop peu; assez pour broyer la fécule, trop peu pour entamer le froment) un échantillon de farine pure et un échantillon de farine qui renferme de la fécule de pommes de terre, on obtient, après le traitement par l'eau, d'un côté, une liqueur qui ne se colore pas par l'iode, et, de l'autre, un liquide qui bleuit sensiblement. Malheureusement, en pratique, ce procédé ne peut donner que des résultats douteux, parce que l'action du pilon n'est pas une force dont on peut mesurer les effets : aussi une farine pure trop broyée pourrait être considérée comme falsifiée, et, dans le cas contraire, une farine falsifiée comme exempte de fraude.

Précipitation de la fécule. — M. Boland a proposé un procédé qui se rapproche de celui de M. Gay-Lussac, par l'emploi de l'iode après trituration, mais qui en diffère considérablement par une opération préparatoire destinée à isoler, par voie de précipitation, la fécule ajoutée à la farine. Ce procédé peut se décrire ainsi : On prend

(1) *Chimie appliquée*, tome VI, n° 5630.

20 grammes de farine suspecte , on en sépare le gluten par voie de malaxation , on recueille l'eau chargée d'amidon dans un vase de verre conique surmonté d'un petit tamis de soie ; après avoir laissé déposer le liquide pendant une heure ou deux , on le décante au moyen d'un siphon , et , deux jours après , on aspire , au moyen d'une pipette , le reste de l'eau qui a encore recouvert le dépôt ; on enlève , le plus exactement possible , la couche supérieure , qui est grise ; on laisse sécher entièrement la couche inférieure , qui est d'un blanc mat et d'une forme conique ; « la fécule » de pommes de terre , plus pesante que celle du blé , s'est tant précipitée la première , occupe l'extrémité du cône ». Lorsque le dépôt est devenu solide , on le détache du verre , en lui conservant sa forme conique ; on enlève de l'extrémité du cône une couche pesant 1 gramme ou 5 pour 100 de la quantité de farine employée ; on triture ce fragment dans un mortier d'agate avec une certaine quantité d'eau froide , puis on filtre , et l'on ajoute à la liqueur filtrée une goutte de teinture d'iode , qui lui donne une teinte bleue très-belle , si cette couche est composée de fécule , et une teinte jaune ou parfois d'un rose violacé léger très-fugace , si la farine employée était pure. « Suivant que ce phénomène se reproduit sur une deuxième couche d'un gramme , enlevée parallèlement à la première , puis sur une troisième , etc. , on en conclut que la farine contenait 1 , ou 2 ou 3 vingtièmes de son poids de fécule. »

On peut faire au procédé de M. Boland le même reproche qu'à celui de M. Gay-Lussac. Le succès de l'opération dépend de l'habileté et de l'habitude de l'opérateur. Ici , toutefois , les résultats sont plus nettement tranchés ; car , s'il y a sophistication , le sommet du cône amylicé se compose presque uniquement de fécule de pommes de terre , l'opérateur agit directement sur la substance fraudulente , pour ainsi dire , à l'état d'isolement.

Les déterminations quantitatives qu'on obtient par ce pro-

cédé sont extrêmement douteuses, parce que la séparation des deux fécules n'est jamais complète ; quelque minime que soit la fraude, il reste de la fécule de pommes de terre jusque dans les couches les plus élevées du dépôt.

Le procédé de M. Boland a, d'ailleurs, le défaut de ne donner des résultats que plusieurs jours après le commencement de l'essai. Ce n'est point là un inconvénient grave lorsqu'il ne s'agit que d'une simple analyse scientifique ou d'une expertise judiciaire ; mais c'est un défaut capital lorsqu'il s'agit de faire un approvisionnement de farine.

Je passe maintenant au procédé qui m'est propre.

Procédé par endosmose. — Les globules amylacés des diverses semences changent d'aspect lorsqu'on les met en contact avec certaines dissolutions alcalines. Elles se développent alors, en grossissant d'une manière fort remarquable. M. Payen est le premier qui ait vu et décrit ce phénomène (1). Ayant projeté des grains de fécule dans de l'eau faiblement alcalisée par la soude, et placée sur un fort microscope, ce savant vit les globules « se gonfler considérablement, se dérider, puis s'étendre beaucoup et assez irrégulièrement pour former plusieurs plis allongés ». Il trouva que leur projection horizontale était augmentée dans le rapport de 1 à 30, et qu'ils avaient, d'ailleurs, subi une dépression sensible.

De mon côté, j'ai examiné l'action de divers alcalis sur les globules amylacés, et j'ai trouvé : 1° que c'est la potasse qui convient le mieux pour ce genre d'expériences ; 2° que les globules de certaines farines se gonflent beaucoup moins que d'autres, et, par exemple, que les globules de froment n'augmentent pas considérablement en volume, tandis que ceux des pommes de terre acquièrent des dimensions relativement énormes ; 3° que certaines farines sont beaucoup plus sensibles que d'autres à l'action de l'alcali, et, par

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, tome LXI, page 366.

exemple, que telle dissolution potassique, qui suffit déjà pour faire gonfler les globules de la pomme de terre, est encore trop faible pour déterminer, dans les globules du froment, une modification appréciable à la loupe.

Cette dernière observation m'a conduit au procédé suivant, qui décèle la fraude, quelque faible qu'elle puisse être :

On place sur le porte-objet de la loupe quelques parcelles de la farine suspecte, on la délaye avec quelques gouttes d'une dissolution contenant $1\frac{3}{4}$ pour 100 de potasse caustique, et on l'étend immédiatement en couche mince (1) : si la farine ne contient pas de fécule, on ne remarque rien de particulier, l'alcali n'exerçant aucune action sensible sur les globules du froment ; mais, s'il s'y trouve des globules de fécule, ceux-ci se gonflent, s'étendent, et prennent l'apparence de larges plaques transparentes, qu'il suffit d'avoir vues une seule fois pour ne plus jamais les confondre avec les granules de la farine.

Pour rendre le phénomène plus apparent, on laisse écouler le liquide après quelques instants de contact, on sèche avec précaution ; on ajoute ensuite quelques gouttes d'eau iodée : à l'instant même les plaques de la fécule se colorent en bleu, et deviennent très-apparentes (*voir la fig. 2, Pl. I*), qui représente, sous un grossissement linéaire de 20 fois, les apparences d'une parcelle de farine provenant d'un mélange de 1 kilogramme de froment saupoudré de 25 grammes de fécule de pommes de terre, et broyé dans un moulin à bras).

La composition de la farine de seigle diffère notablement de celle du froment ; mais sa différence frappe principalement sur le gluten, que l'eau de malaxation enlève facilement au seigle : l'amidon des deux céréales paraît ne pas différer ou ne différer que peu.

(1) On obtient plus aisément une couche mince et uniforme en agissant obtenu par voie de malaxation.

D'après cela , le procédé qui fait découvrir la fécule dans de la farine de froment sophistiquée devait aussi la faire découvrir dans la farine de seigle frelatée par cette substance. C'est, en effet, ce qui a eu lieu.

La chaleur d'un four de boulanger fait gonfler tous les globules amylacés, mais ne les détruit pas, de sorte qu'on les distingue encore très-bien dans le pain; il suit de là que la sophistication par la fécule de pommes de terre peut se découvrir, même après la panification. Voici comment on opère :

On prend, dans la mie du pain suspect, un fragment de la grosseur d'un grain de froment, on le pose sur le porte-objet de la loupe; on y ajoute deux ou trois gouttes de la dissolution alcaline; on tape très-légèrement et à petits coups redoublés sur le fragment. Par cette opération, celui-ci laisse échapper dans le liquide environnant quelques globules amylacés. En examinant ceux-ci à la loupe, soit avec, soit sans addition d'iode, on ne tarde pas à voir les plaques caractéristiques de la fécule si le pain est sophistiqué par cette substance.

Bien que la taille de ces plaques soit encore toujours très-grande relativement à celle des globules du froment et du seigle, la différence n'est pas aussi énorme que dans les mélanges farineux; elle se trouve quelque peu diminuée par le gonflement que la chaleur du four a fait éprouver aux globules de la farine.

ARTICLE II. — *Sophistication par les farines légumineuses.*

On a proposé divers moyens de reconnaître la sophistication de la farine de froment opérée par addition de farines légumineuses. Quelques-uns de ces moyens sont applicables à toutes ces farines indistinctement; d'autres ne le sont qu'à certaines d'entre elles. Je commencerai par m'occuper des premiers.

[illegible]

Le 22 Mars 1892, l'Assemblée Générale a reconnu
par 11 voix sur 12, la proposition de désapprou-
ver la gestion de l'Administration par la Seculière
et de lui adresser une protestation par les légumineux

1. Le... de... d'inves-
2. ... plus recou-

L'année dernière, M. Bracot
 avait été obligé de faire dans les farine-
 ries de la commune de la farine de seigle. Il n'en con-
 sommait pas tant est qu'il
 avait eu la caserne vers
 M. Bracot. D'après
 ce qu'il avait dit, il trouverait aisé
 de se procurer de la farine de seigle
 par les ferveurs.
 Ce mode de
 M. Thomas dans sa
 M. Thomas, qui con-

On se chauffe à la chaudière pendant un
degré centigrade en temps; on lave le

Si l'on était parvenu à découvrir, par l'extraction mécanique du gluten, la sophistication de la farine de froment par la fécule de pommes de terre, le même procédé aurait également décelé la sophistication par les farines légumineuses, attendu que celles-ci sont tout aussi dépourvues que la fécule, de l'espèce de gluten qu'on obtient par cette extraction. Ce moyen a été proposé ; mais, comme il est sans valeur dans le premier cas, il ne mérite non plus aucune attention dans le second.

J'en dirai tout autant de la distillation sèche recommandée par M. Rodriguez. Les raisons qui me font désapprouver ce procédé, en cas de sophistication par la fécule, me semblent applicables aussi à la fraude par les légumineuses.

Mais je dois m'arrêter un instant sur un moyen d'investigation d'un autre genre dont on s'est occupé plus récemment.

La légumine, objet d'une étude spéciale de M. Braconnot, se trouve en assez grande abondance dans les farines légumineuses, tandis que la farine de froment n'en contient pas ou n'en contient que très-peu, si tant est qu'il faille regarder comme une même substance la caséine végétale du froment et la légumine de M. Braconnot. D'après cela, il était assez naturel de penser qu'on trouverait aisément le moyen de reconnaître la présence de la légumine dans les farines de froment sophistiquées par des féveroles, des vesces, des pois ou des haricots, ce qui devait mener à la découverte de ces sortes de sophistications. Ce mode d'analyse, indiqué depuis longtemps par M. Dumas dans ses cours, a été adopté par M. le professeur Martens, qui conseille d'opérer de la manière suivante :

« On mêle la farine suspecte avec deux fois environ son » volume d'eau ; on laisse macérer ce mélange pendant une » à deux heures à la température de 20 à 30 degrés centi-
 ayant soin de remuer de temps en temps ; on
 le tout sur un filtre de papier ; on lave le

» dépôt sur le filtre avec un peu d'eau pour entraîner toute
 » la légumine, et le liquide filtré, additionné d'un peu
 » d'acide acétique ajouté goutte à goutte, se trouble forte-
 » ment et devient lactescent, ce qui annonce la présence
 » de la légumine. Il ne faut pas ajouter un grand excès
 » d'acide acétique, qui pourrait redissoudre la légumine
 » précipitée. Le liquide filtré présente, en outre, les autres
 » caractères de la légumine, c'est-à-dire qu'il précipite par
 » l'acide phosphorique trihydrique (1). »

Des travaux faits en commun avec M. le professeur Mareska nous ont donné des résultats moins satisfaisants. En opérant comparativement, d'une part, sur de la farine de froment pure, et surtout sur de la farine de froment non blutée, et, d'autre part, sur un mélange de farine de froment et de farine de féveroles, dans le rapport de 100 à 5, nous avons obtenu, dans un cas comme dans l'autre, des liqueurs qui se troublaient par l'acide acétique; seulement la réaction était plus sensible dans la liqueur provenant de la farine impure. Un précipité par l'acide acétique n'est donc pas un indice qui caractérise exclusivement la légumine, et, ce qui le prouve encore, c'est que la farine de sarrasin, qui n'en contient pas, donne un précipité considérable par ce réactif.

Après avoir parlé des procédés qu'on a crus propres à déceler la fraude opérée par addition d'une farine légumineuse quelconque, il me reste à rappeler les moyens proposés pour faire reconnaître la présence de quelques farines légumineuses spéciales; mais ces moyens sont tellement imparfaits, que je n'en parlerai que très-succinctement.

Galvani a observé que, dans le cas de sophistication de la farine de froment par les farines de haricots et de vesces, le gluten perd ses propriétés plastiques à tel point, que ce corps peut passer à travers un tamis. MM. Orfila et Barruel

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Bruxelles*, tome XIII, page 178.

Ann. de Chim. et de Phys., 3^e série, t. XXI. (Septembre 1847.) 2

ont trouvé qu'en ce cas, le gluten n'est pas détruit, mais simplement très-divisé (1); M. Rodriguez assure, de son côté, que le mélange, loin de devenir, par la malaxation, plus coulant que le froment pur, acquiert au contraire, dans cette opération, une consistance remarquable (2). Comment concilier tous ces résultats? Et puis qu'est-il permis de conclure de faits de ce genre, lorsqu'on sait que les farines pures plus ou moins avariées peuvent ne point contenir de gluten (3) ou ne contenir que du gluten qui se délaye dans l'eau avec plus ou moins de facilité (4)?

On a trouvé que le pain prend une teinte rose vineux lorsqu'il contient de la farine de féveroles, fréquemment employée par les sophistiqués, à cause de l'œil jaunâtre fort recherché qu'elle donne à la farine (5). Pour que le fait se produise, il faut probablement que la dose de farine de féveroles introduite dans le pain soit très-forte; car un pain formé de 200 grammes de farine de froment et de 20 grammes de farine de féveroles ne m'a présenté aucune trace de coloration de ce genre.

Une sophistication par un tiers de farine de vesces rend, dit-on, le pain désagréable à l'odorat et au goût (6). Je le crois sans peine; mais je ne pense pas que jamais sophistiqué ose se permettre une fraude aussi patente.

J'arrive maintenant aux moyens d'investigation qui me sont propres. Ces procédés sont au nombre de deux : l'un est applicable aux légumineuses en général, et l'autre doit particulièrement servir à reconnaître les féveroles et les vesces. Je parlerai d'abord de ce dernier procédé, parce que les farines auxquelles il est applicable sont celles qui,

(1) DEVERGIE, *Médecine légale*, tome II, page 876.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, tome XLV, page 55.

(3) DUMAS, *Chimie appliquée*, tome VI, n^o 5631.

(4) BUSSY, *Annales d'hygiène publique*, tome XXXII, page 315.

IAS, *Chimie appliquée*, tome VI, n^o 5630.

BARRUEL, cités par Devergie, *Médecine légale*, t. II, p. 876.

après la fécule de pommes de terre, se prêtent le mieux à la sophistication.

Sophistication par la farine de féveroles ou de vesces.

— Les féveroles et les vesces renferment un principe azoté particulier qui paraît ne pas avoir été examiné. Ce principe est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Isolé au moyen de ces deux dissolvants, il se présente sous l'aspect d'une matière gommeuse, incolore ou jaunâtre, légèrement hygrométrique. Traité par les acides ou les alcalis, il ne présente rien de remarquable; mais il offre un caractère extrêmement tranché lorsqu'on l'expose à une faible émanation ammoniacale, après l'avoir convenablement traité par l'acide nitrique. Sous l'influence successive de ces deux réactifs, le principe se transforme en une matière d'un rouge très-éclatant. Je n'ai rencontré ce principe que dans les féveroles et les vesces seulement; mais il s'y trouve en quantité assez considérable pour que leurs farines se colorent en rouge parfois très-foncé, lorsqu'elles sont soumises directement, et sans autre préparation, à la double influence des réactifs qui viennent d'être indiqués. Cette coloration, que les farines de féveroles et de vesces présentent toujours, et que les farines des céréales ne présentent jamais, permet de les distinguer très-nettement les unes des autres, même dans les mélanges les plus intimes.

Voici comment on opère : On fait adhérer à la paroi interne d'une capsule de porcelaine une couche de la farine suspecte, et l'on a soin de n'en laisser descendre aucune parcelle jusqu'au fond de la capsule; on verse au fond de ce vase, sans mouiller la farine, quelques gouttes d'acide nitrique; au moyen d'une petite lampe à esprit-de-vin, on chauffe avec précaution, de manière à éviter que le réactif ne se mette en ébullition. Au bout de quelques instants, la farine commence à jaunir vers le bas; quand elle est ainsi colorée jusqu'à la moitié de sa hauteur seulement, on écarte la lampe et l'on enlève ce qui reste d'acide nitrique pour le

remplacer aussitôt par quelques gouttes d'ammoniaque.

Si la farine est pure, les émanations ammoniacales n'apportent aucun changement, si ce n'est de foncer quelque peu la teinte de la partie colorée en jaune; mais s'il y a sophistication par des féveroles ou par des vesces, il se développe sur cette teinte jaune des petites taches d'un rouge très-vif, toujours visibles à la loupe faible et souvent même à l'œil nu. Le nombre de ces taches est en rapport avec la quantité de farine légumineuse introduite dans le mélange suspect, attendu que ces points rouges ne sont autre chose que des parcelles de féveroles ou de vesces. La *fig. 3* représente un fragment de farine de froment sophistiquée, traité par le procédé que je viens de décrire et dessiné sous un grossissement linéaire de 10 fois. Ce froment avait été frelaté par l'addition de 5 pour 100 de farine de féveroles.

La substance particulière dont la coloration en rouge caractérise la farine de féveroles ou de vesces n'est détruite, ni par la confection du pain, ni par la chaleur du four; de sorte qu'on peut en constater la présence dans un pain composé, par exemple, de 100 parties de farine de froment ou de seigle et de 10 parties de farine de féveroles et de vesces. On opère de la manière suivante :

On place dans un mortier de porcelaine 50 grammes de la mie d'un pain suspect; on la triture avec soin, tout en y versant peu à peu un demi-litre d'eau. Lorsque la masse est convertie en bouillie claire, on la verse sur un tamis de soie : le liquide qui en découle est ensuite placé dans un verre, et se trouve, au bout d'une demi-heure de repos, séparé en deux couches; on enlève la couche supérieure et on l'évapore avec précaution jusqu'à ce qu'elle ait la consistance d'un empois assez fluide; après refroidissement, on délaye ce produit dans un décilitre d'alcool à 38 ou 40 degrés; on jette le tout sur un filtre et l'on reçoit la liqueur filtrée dans une capsule peu spacieuse. On chauffe celle-ci pour évaporer la fin de l'évaporation, on incline le vase en

Ces tissus cellulaires ne se présentent pas tous sous les mêmes apparences, ne sont pas tous également visibles à la loupe, et n'opposent pas tous la même résistance aux dissolvants chimiques.

Par exemple, lorsque après avoir fait agir à froid une solution potassique sur de la farine de féveroles, de vesces ou de pois, on examine cette farine à l'aide d'une forte loupe, on distingue très-bien des fragments de matière cellulaire, qui se présentent sous une physionomie caractéristique; mais lorsqu'on traite de la même manière, et par la même dissolution alcaline, de la farine de froment ou de seigle blutée, la même loupe ne laisse apercevoir rien de semblable.

Cette double observation sert de base au procédé par lequel je découvre la présence des légumineuses (féveroles, vesces, pois, haricots, etc.), dans les farines de froment ou de seigle.

Voici comment on procède :

On place un peu de farine sur le porte-objet de la loupe, on l'étend au moyen d'une dissolution de 12 parties de potasse caustique dans 100 parties d'eau. Si la farine est pure, l'action corrosive de la potasse la transforme en une masse gommeuse, dans laquelle on ne distingue aucune apparence de cellulose; si, au contraire, on a opéré sur de la farine sophistiquée, on distingue clairement la cellulose des légumineux employés par le sophisticateur. La *fig. 4* représente cette cellulose vue sous un grossissement linéaire de 20 à 30 fois.

Ce moyen d'investigation, je me hâte de le dire, exige quelque peu de pratique; un observateur dépourvu d'un certain tact, que fournit l'expérience, ne pourrait se permettre de former un jugement à la suite d'une première observation: il serait exposé à considérer comme cellulose

ce qui ne serait peut-être que des frag-

Mais on apprend bien vite à éviter cette

méprise et à distinguer les fragments cellulaires des légumineux de ceux qui peuvent provenir des enveloppes de céréales. Ceux-ci ont des dimensions beaucoup plus petites, des formes différentes, et se dessinent le plus souvent sur une membrane jaunâtre.

ARTICLE III. — *Sophistication par les farines de maïs, de riz ou de sarrasin.*

En examinant à la loupe de la farine de maïs, je l'ai trouvée composée de globules amylacés isolés et de fragments anguleux et translucides. Cette observation s'accorde très-bien avec la description que M. Dumas donne, d'après M. Payen, de l'amidon du gros maïs.

La farine de riz présente à peu près la même apparence : seulement, les fragments anguleux ne sont pas colorés, tandis que ceux du maïs le sont presque toujours plus ou moins. La recherche de ces fragments anguleux constitue un moyen infailible de constater les fraudes effectuées par ces farines.

Voici comment on opère : On malaxe la farine suspecte sous un filet d'eau, en recevant l'amidon dans un verre surmonté d'un tamis de soie ; on lave cet amidon, et on a soin de ne recueillir que les portions qui se précipitent les premières. En examinant ensuite quelque peu de ce précipité sur le porte-objet de la loupe, on découvre aisément, en cas de sophistication, les fragments anguleux propres au maïs et au riz, et on les distingue parfaitement entre les globules amylacés ordinaires, *fig. 5.*

En étudiant la farine de sarrasin, nous avons trouvé, M. Mareska et moi, qu'elle renferme des agglomérats de fécule à formes polyédriques analogues à ceux du maïs et du riz, et nous avons reconnu qu'on peut, au moyen du procédé que je viens d'indiquer, découvrir les sophistications par cette farine. Il suffira d'un peu d'habitude pour ne pas confondre les fragments du riz et du maïs avec ceux

du sarrasin : ceux-ci se montrent sous une forme différente, dont la *fig.* 6 peut donner une idée.

ARTICLE IV. — *Sophistication par la poudre de tourteaux de lin.*

J'ai trouvé, conjointement avec M. Mareska (1), qu'il existe, dans une couche extérieure de la graine de lin, une pellicule composée en partie de petites plaques d'environ 30 millièmes de millimètre de côté, rectangulaires pour la plupart, et le plus souvent colorées en rouge-brique. La présence de ces petits corps dans la farine ou dans le pain nous a paru un indice certain de sophistication.

Pour constater ce genre de fraude, on place une parcelle de farine ou de mie de pain sur le porte-objet de la loupe, et l'on y ajoute quelques gouttes d'une dissolution potassique à 12 pour 100 d'alcali : s'il y a sophistication, on ne tarde pas à découvrir les petits carrés ou rectangles qui la caractérisent, *fig.* 7.

ARTICLE V. — *Sophistication par des substances calcaires ou argileuses.*

Les procédés pour découvrir ce genre de sophistication sont nombreux et bien connus : j'en parlerai donc d'une manière très-succincte, et seulement pour compléter cette Notice.

Lorsqu'il y a sophistication par de la craie ou par des mélanges crayeux, l'impureté de la farine se constate par la décomposition du carbonate calcaire au moyen d'un acide. On délaye un peu de farine suspecte dans son volume d'eau, et l'on verse dans cette espèce de bouillie quelques gouttes d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique dilué : s'il s'y produit la moindre effervescence, il y a sophistication. Dans ce cas, la masse, étendue d'eau et jetée sur

un filtre, donne une liqueur qui possède tous les caractères des dissolutions calciques.

En cas de fraude par d'autres matières calcaires ou par des substances argileuses, on peut recourir également à l'emploi des réactifs liquides ; mais les résultats sont moins tranchés, et il est préférable d'agir par incinération, ainsi que le conseille M. Dumas (1).

La Table suivante indique les résultats que m'ont fournis quelques essais de ce genre, faits en opérant dans un petit creuset de platine chauffé à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin :

(1) *Chimie appliquée*, tome VI, n° 5638.

NATURE des substances principales.	POIDS de ces substances à l'état de pureté (en grammes)	NATURE DES ÉLÉMENTS de sophistication.	POIDS de ces éléments.	RAPPORT de ces éléments à la substance prin- cipale.	POIDS des matières in- cinérées.	RÉSIDU de l'incinération.	RAPPORT DES RÉSIDUS des sophistications au résidu de la substance pure (en chiffres ronds).
1°. <i>Froment blanc.</i>							
Farine non blutée....	5,000	0,065	
Farine blutée.....	5,000	0,022	
Farine blutée.....	5,000	Craie.	0,250	5 pour 100.	5,250	0,302	13 fois.
Farine blutée.....	5,000	Plâtre.	0,250	5 pour 100.	5,250	0,247	11 fois.
Farine blutée.	5,000	Terre à pipe.	0,250	5 pour 100.	5,250	0,235	10 fois.
2°. <i>Froment brun.</i>							
Farine non blutée....	5,000	0,083	
Farine non blutée ...	5,000	Craie.	0,250	5 pour 100.	5,250	0,365	4 fois.
Farine blutée.....	5,000	0,033	
Farine blutée.....	5,000	Craie.	0,250	5 pour 100.	5,250	0,272	8 fois.
3°. <i>Seigle.</i>							
Farine non blutée...	5,000	0,072	
Farine blutée.....	5,000	0,038	

Cette Table donne une idée de ce qu'on peut attendre de l'essai par incinération, qui, d'ailleurs, fournit des produits susceptibles d'être soumis ensuite à des analyses rigoureuses propres à déterminer exactement la nature des éléments de sophistication.

Explication de la Planche I.

- Fig. 1.** — A, couvercle de la boîte.
 B, anneau pour fermer la boîte.
 C, loupe.
 D, porte-objet.
 E, flacons à réactifs.
 F, capsule et support.
 G, lampe.
 H, miroir réflecteur.
 I, espace pour recevoir la lampe, les capsules, etc., lorsqu'on ferme la boîte.
 J, espace pour recevoir le porte-objet, etc.
 K, tige à vis pour fixer l'anneau.
 L, paroi mobile.
 M, boîte fermée.
- Fig. 2.** — Pommes de terre et froment.
Fig. 3. — Féveroles et froment.
Fig. 4. — Cellulose des légumineuses.
Fig. 5. — Maïs et froment.
Fig. 6. — Sarrasin et froment.
Fig. 7. — Tourteaux de lin.



ÉTUDES SUR L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE;

PAR M. AMÉDÉE CAILLIOT.

(Présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 16 novembre 1846.)

Parmi les questions de physiologie végétale que la chimie peut être appelée à résoudre, il en est une qui, depuis longtemps, a attiré mon attention. Les résines sont-elles un produit direct de la végétation, ou bien résultent-elles de l'oxydation des essences s'effectuant en dehors de l'organisme vivant; comme quelques faits autoriseraient à le croire, et comme on pourrait le déduire théoriquement de la composition de certaines essences comparées à la compo-

sition des résines congénères? Pourrait-on imiter, dans les appareils des laboratoires, les procédés mis en œuvre par la nature?

Pour chercher à résoudre ces questions, j'ai soumis l'essence de térébenthine à trois modes différents d'oxydation : l'action lente de l'air, celle de l'air sous l'influence des bases, et l'action plus rapide de l'acide nitrique.

Le Mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie a pour objet d'exposer une partie des résultats obtenus par cette dernière voie.

J'indiquerai la marche que j'ai suivie pour séparer les corps assez nombreux qui se forment dans la réaction de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine et je publierai successivement l'histoire de chacun de ses produits.

L'un d'eux avait déjà été examiné : c'est l'acide térébique, découvert par M. Broméïs (1), et sur lequel M. Rabourdin (2) a publié, depuis, un travail remarquable.

I. — *Action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine.*

L'acide nitrique concentré agit, comme on le sait, très-vivement sur cette essence. Mais, en mettant de petites quantités d'essence en présence d'un grand excès d'acide étendu de son poids d'eau, la réaction est facile à régler, et l'opération peut être aisément conduite dans un appareil distillatoire.

Il se dégage une énorme quantité de vapeurs rutilantes, de l'acide carbonique, de l'acide cyanhydrique, en quantité notable, et une certaine proportion d'essence.

Celle-ci, qui forme environ le quart de l'essence employée, étant lavée avec de l'eau alcaline, puis distillée, n'a subi aucune altération dans ses propriétés physiques ordi-

¹ *Journal de Berzelius*, 1843, page 172.

² *Journal de Chimie médicale*, 1844, tome VI, page 185.

naires, et ne présente qu'une faible diminution dans son pouvoir rotatoire.

En arrêtant l'opération lorsque le liquide en ébullition ne dégage plus sensiblement de vapeurs rutilantes, on trouve dans la cornue deux produits distincts : 1° une eau mère acide ; 2° une matière résineuse.

1°. Examen de l'eau mère acide.

En évaporant cette eau mère et traitant le résidu par l'eau, on en sépare une matière poisseuse de couleur orangée.

Cette matière poisseuse contient une certaine quantité de matière résineuse et deux acides particuliers : l'un insoluble dans l'eau et l'alcool ; l'autre se dissolvant dans l'eau bouillante et dans l'alcool froid.

Je désignerai le premier de ces acides, celui qui est insoluble, sous le nom d'*acide téréphthalique*.

Pour le séparer de la matière résineuse insoluble dans l'alcool avec laquelle il est mêlé, je le dissous dans l'ammoniaque et je purifie le sel ammonique acide par le charbon animal et par des cristallisations réitérées. Enfin je le précipite par un acide minéral.

Il se présente alors sous forme d'une poudre blanche d'apparence cristalline. Il est insipide, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Il se dissout dans les alcalis et les neutralise complètement.

Voici les résultats fournis par l'analyse élémentaire de ce corps.

Première expérience. — Matière analysée, 0^{gr},5275 :

Eau.....	0,1770	contenant H.....	0,0195
Acide carbonique.	1,1230	C.....	0,3062
		O.....	0,2018

Seconde expérience. — Matière analysée, 0^{gr},4975 :

Eau.....	0,1680	contenant H.....	0,0185
Acide carbonique.	1,0570	C.....	0,2882
		O.....	0,1908

Ces nombres correspondent sensiblement au rapport suivant :

		Calcul.	1 ^{re} expér.	2 ^e expér.
C ^s	600,0	57,83	58,04	57,92
H ^s	37,5	3,61	3,69	3,71
O ^s	400,0	38,56	38,27	38,37
	<u>1037,0</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Le petit excès de carbone que l'on remarque dans ces analyses tient certainement à la présence d'une faible quantité de matière colorante qu'il est bien difficile de séparer de l'acide téréphtalique.

Pour déterminer l'équivalent de l'acide téréphtalique, j'ai employé le sel argentique qu'il est facile d'obtenir pur par précipitation.

Première expérience. — 1^{er},074 du sel argentique séché sur l'acide sulfurique ont fourni, après sa combustion, un résidu de 0,6015 d'argent correspondant à 0,6460 d'oxyde; ce qui donne pour l'équivalent de l'acide, le nombre 960.

Deuxième expérience. — 1^{er},066 du même sel séché à 100 degrés ont fourni 0,6035 d'argent correspondant à 0,6482 d'oxyde; ce qui donne 935 pour le poids de l'équivalent.

Or, $C^8H^2O^3 = 925$; l'acide téréphtalique perd donc 1 équivalent d'eau en s'unissant à l'oxyde argentique. Toutefois, la manière dont il se comporte sous l'influence des bases à une haute température et sous l'influence de la chaleur semble indiquer que son poids moléculaire doit être doublé.

En effet, cet acide, distillé avec de l'hydrate calcique, se transforme très-nettement et sans aucun autre produit, en acide carbonique C^4O^3 , et en benzole $C^{12}H^6$, dont la somme égale $C^{16}H^6O^3$.

En chauffant l'acide téréphtalique dans une petite cornue, il se dégage de l'acide carbonique; une partie de l'acide se sublime tout imprégnée de benzole. En même temps un peu d'acide est mis à nu.

L'acide sublimé à une nouvelle distillation,

on obtient le même résultat : dégagement d'acide carbonique et production de benzole.

J'ai analysé l'acide qui avait subi deux distillations et qui avait été lavé avec de l'éther anhydre, pour en séparer le benzole.

0^{gr},6825 de matière ont fourni :

Eau	0,2235	contenant H . .	0,0248	3,63
Acide carbonique	1,4550	C . .	0,3967	58,09
		O . .	0,2610	38,28
				<hr/> 100,00

Cet acide n'est donc pas volatil sans décomposition, mais il se sublime à la manière de l'acide oxalique.

Cette dernière considération, celle plus puissante encore de sa transformation en benzole, me portent à lui donner pour formule $C^{16}H^6O^8 = C^{16}H^4O^6 + 2HO$, et alors il est isomère de l'acide phtalique. Il en diffère surtout par son insolubilité presque complète dans l'eau et l'alcool. L'acide phtalique précipite même l'acide téréphtalique de ses dissolutions salines.

D'après M. Laurent, l'acide phtalique perd 1 équivalent d'eau par la sublimation ; ce qui établit encore une différence notable entre ces deux corps. Presque tous les téréphtalates sont cristallisables. Ils sont remarquablement combustibles. L'étincelle du briquet suffit pour les embraser lorsqu'ils sont bien desséchés ; et alors ils brûlent lentement à la manière de l'amadou, en répandant l'odeur caractéristique du benzole.

L'acide qui accompagne l'acide téréphtalique dans la matière orangée et qui peut en être facilement séparé par l'eau bouillante, l'alcool ou l'éther, est un corps remarquable par sa ressemblance avec l'acide benzoïque. Je le nommerai *acide térébenzique*.

Il est soluble dans l'eau bouillante. Par le refroidissement, la liqueur se remplit d'une multitude d'aiguilles d'un blanc

éclatant. Jamais je ne l'ai observé en lamelles, forme qu'affecte l'acide benzoïque en se déposant lentement de sa solution dans l'eau bouillante.

L'acide térébenzique se dissout en grande proportion dans l'alcool et dans l'éther.

Il passe facilement à l'ébullition avec l'eau. Il entre en fusion à 169 degrés, par conséquent à 49 degrés au-dessus du point de fusion de l'acide benzoïque. Son point d'ébullition est beaucoup plus élevé; mais lorsqu'on le chauffe dans un vase largement ouvert, il se sublime déjà au-dessous de 100 degrés.

Son éther a une odeur d'anis très-remarquable. Il bout à 130 degrés; l'éther benzoïque bout à 209 degrés.

Voici les résultats des deux analyses élémentaires de cet acide.

Première expérience. — Matière analysée, 0^{gr},4635 :

Eau.....	0,2330	contenant H.....	0,0258
Acide carbonique..	1,1495	C.....	0,3135
		O.....	0,1242

Seconde expérience. — Matière analysée, 0^{gr},6950 :

Eau.....	0,3505	contenant H.....	0,0389
Acide carbonique..	1,7250	C.....	0,4705
		O.....	0,1856

Ces nombres correspondent à la formule



		Calcul.	1 ^{re} expér.	2 ^e expér.
C ¹⁴	1050,0	68,29	67,60	67,69
C ⁷	87,5	5,68	5,56	5,59
O ¹	400,0	26,03	26,84	26,72
	<hr/> 1537,5	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

J'ai employé le sel argentique pour déterminer l'équivalent

Première expérience. — 0^{gr},650 du sel argentique ont fourni un résidu d'argent correspondant à 0,322 d'oxyde; ce qui donne 1485 pour le poids de l'équivalent.

Deuxième expérience. — 0^{gr},825 ont fourni un résidu correspondant à 0,412 d'oxyde argentique, d'où l'on déduit 1450 pour l'équivalent. La formule



égale 1425; cet acide perd donc 1 équivalent d'eau en s'unissant à l'oxyde argentique.

Si ces analyses sont exactes, il en résulte que l'acide térébenzique ne diffère de l'acide benzoïque qu'en ce qu'il renferme 1 équivalent d'hydrogène de plus.

Les térébenzates présentent, en général, les mêmes caractères de solubilité que les benzoates correspondants.

L'eau mère acide dont a été séparée *la matière poisseuse* étant évaporée, puis abandonnée à elle-même, fournit au bout de quelque temps une abondante cristallisation d'acide oxalique.

En opérant comme je l'ai indiqué, je n'ai jamais obtenu le quadroxalate ammonique observé par M. Rabourdin, tandis que j'ai eu constamment un dégagement d'acide cyanhydrique pendant la réaction de l'acide nitrique sur l'essence, et pendant l'évaporation de l'eau mère acide (1).

Le dépôt d'acide oxalique est suivi d'un dépôt blanc-grisâtre consistant en acides oxalique et térébique mêlés d'une petite quantité d'acide téréphtalique et d'une plus grande proportion d'acide térébenzique. On les sépare facilement en mettant à profit leur différence de solubilité dans l'eau, l'alcool et l'éther.

(1) Lorsque l'acide nitrique employé contient de l'acide chlorhydrique, il se dégage pendant la réaction une matière ayant l'odeur du chlorure de cyanogène gazeux. J'ai obtenu ce produit en quantité notable dans la réaction de l'acide nitrique sur le camphre artificiel; il paraît identique avec celui que M. Marignac a observé dans la réaction de l'acide nitrique sur le chlorure de naphthaline.

L'eau mère acide, d'où se sont séparés ces acides, retient une petite quantité de chacun d'eux en dissolution dans l'acide nitrique et dans un autre acide qui donne à la liqueur une couleur orangée, et que je nommerai *acide téréchrysique*.

Pour isoler ce dernier corps, j'évapore le liquide jusqu'à consistance pâteuse. L'acide nitrique réagit sur l'acide oxalique et le détruit complètement. En reprenant le résidu par l'eau, on peut en séparer une certaine quantité d'acide térébenzique, et, en neutralisant ensuite la liqueur par le carbonate barytique, on achève la précipitation des acides térébenzique et téréphtalique en même temps que l'on sépare une petite quantité de sulfate barytique provenant de l'acide sulfurique que renferme ordinairement l'acide nitrique.

En précipitant le liquide barytique par l'acide sulfurique, on obtient l'acide téréchrysique mêlé d'acide nitrique et sans doute d'acide térébique. J'achève sa purification en le versant dans une solution bouillante d'acétate plombique et laissant refroidir; il se dépose du téréchrysate plombique en cristaux microscopiques. Enfin, ce téréchrysate plombique, décomposé par l'acide sulfurique, fournit une solution d'acide téréchrysique.

Cette solution évaporée laisse un résidu pâteux jaune orangé incristallisable, d'une saveur d'abord très-aigre, puis acerbe et amère.

Cet acide est soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le sel plombique séché à 120 degrés a fourni un résidu de plomb et d'oxyde plombique correspondant à 0^{gr},6655 d'oxyde plombique pour 1,079 de sel analysé; ce qui donne 865,7 pour équivalent de l'acide.

2^{gr},471 de ce sel, contenant 0^{gr},946 d'acide ont fourni :

Eau	0,3880	contenant H	0,0431
Acide carbonique	1,8255	C	0,4978
		O	0,4055

J'ai traité un grand nombre de fois par l'eau

bouillante, afin d'en séparer le térébenzate plombique qu'il aurait encore pu contenir, a été analysé une seconde fois.

1^{er}, 016 de téréchrysate plombique ainsi purifié ont donné une quantité de plomb et d'oxyde représentant 0,631 d'oxyde, ce qui donne pour l'équivalent 850,84.

2^{er}, 129 de ce sel contenant 0,807 d'acide ont fourni :

Eau.....	0,3265	contenant H	0,0362
Acide carbonique..	1,4735	C	0,4023
		O	0,3685

Ces derniers nombres s'accordent avec la formule



dont les premiers s'écartent d'ailleurs assez peu :

		Calcul.	1 ^{re} expér.	2 ^e expér.
C ⁶	450,0	50,70	52,60	49,81
H ³	37,5	4,23	4,55	4,48
O ⁴	400,0	45,07	42,05	45,71
	<u>887,5</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

La formule de l'acide téréchrysique libre est probablement



L'acide téréchrysique n'est pas volatil; il fournit par la distillation, d'abord de l'acide carbonique, un liquide acide peu coloré, puis des gaz inflammables, une matière huileuse jaunâtre et un résidu abondant de charbon très-compacte.

Les téréchrysates sont jaunes ou rouge-orangés. La plupart sont solubles dans l'eau.

L'éther téréchrysique est un liquide visqueux, rouge-orange foncé, présentant l'odeur de l'éther térébenzique dont il renferme toujours quelques traces.

Par la distillation, cet éther donne des produits correspondants à ceux que fournit l'acide lui-même, c'est-à-dire une liqueur éthérée presque incolore, une matière huileuse et un résidu abondant de charbon.

II. — *Examen de la matière résineuse.*

Elle varie beaucoup dans son aspect et dans ses propriétés, suivant que l'action de l'acide nitrique a été prolongée plus ou moins longtemps. Lorsque la réaction a été faible, la matière résineuse est rouge-brun, molle à la température ordinaire, presque entièrement soluble dans l'alcool.

Si la réaction a été prolongée pendant longtemps, la matière résineuse est jaune, friable à la température ordinaire. Traitée par l'alcool bouillant, elle se sépare en deux parties :

La partie insoluble consiste en acide téréphtalique.

La solution alcoolique évaporée fournit une matière résineuse dont l'eau bouillante sépare une quantité assez notable d'acide térébenzique.

La matière résineuse, ainsi épuisée, contient trois résines non azotées.

L'une, résine A, est insoluble à froid dans l'alcool; elle se dissout, en faible proportion, dans l'alcool bouillant dont elle se sépare en poudre jaune, ne présentant aucune apparence cristalline. Elle est insoluble dans l'ammoniaque et dans l'eau de potasse, et n'entre en fusion qu'au delà de 100 degrés. Elle se rapproche donc des sous-résines.

J'ai cherché, autant que possible, à purifier cette matière en la lavant avec de l'alcool chaud et de l'ammoniaque.

0^{gr},4595 de cette résine A, séchée à 100 degrés, ont fourni :

Acide carbonique...	0,950	contenant C.....	0,2590
Eau	0,236	H.....	0,0260
		O.	0,1743

Ces nombres présentent le rapport $C^{10}H^6O^5$; mais l'analyse des propriétés de ce corps me porte à lui attribuer une composition chimique beaucoup plus élevée, et le colo-

phène $C^{40}H^{32}$ m'ayant fourni, par l'acide nitrique, un corps identique avec cette résine A, je proposerai la formule



qui exprime le même rapport :

		Calcul	Expérience
C^{40}	3000	56,60	56,36
H^{24}	300	5,66	5,65
O^{20}	2000	37,74	37,99
	<u>5300</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

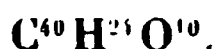
Les deux autres résines sont solubles dans l'alcool froid; elles entraînent, dans cette solution, une certaine quantité de la résine A, dont je ne suis parvenu à les débarrasser que par de nombreuses dissolutions dans de l'alcool faible et froid.

De ces deux dernières résines solubles dans l'alcool F, à la température ordinaire, l'une, résine B, est insoluble dans l'ammoniaque et dans les lessives alcalines. Elle entre en fusion avant 100 degrés; elle offre de l'analogie avec les résines neutres solubles, par exemple avec l'abiétine. Après avoir été séchée dans une étuve, à 60 degrés, puis maintenue pendant longtemps à 100 degrés, elle a fourni à l'analyse les résultats suivants.

Matière analysée, 0^{gr},6210 :

Acide carbonique. . .	1,597	contenant C.	0,4355
Eau	0,412	H.	0,0457
		O.	0,1398

d'où l'on peut déduire, comme formule probable,



		Calcul.	Expérience.
C^{40}	3000	69,79	70,12
H^{24}	300	6,97	7,31
O^{10}	1000	23,24	22,57
	<u>4300</u>	<u>100,00</u>	

La troisième résine, résine C, est soluble dans l'alcool, l'ammoniaque et les lessives alcalines; à 100 degrés, elle éprouve une demi-fusion. Elle est évidemment analogue aux résines ordinaires, par exemple à la colophane.

Son analyse élémentaire a donné, pour 0,515 de matière employée et séchée comme les deux autres, d'abord à 60 degrés, puis à 100 degrés :

Acide carbonique...	1,169	contenant	C...	0,3187
Eau.....	0,288		H...	0,0320
			O...	0,1643

ce qui correspond assez exactement à la formule



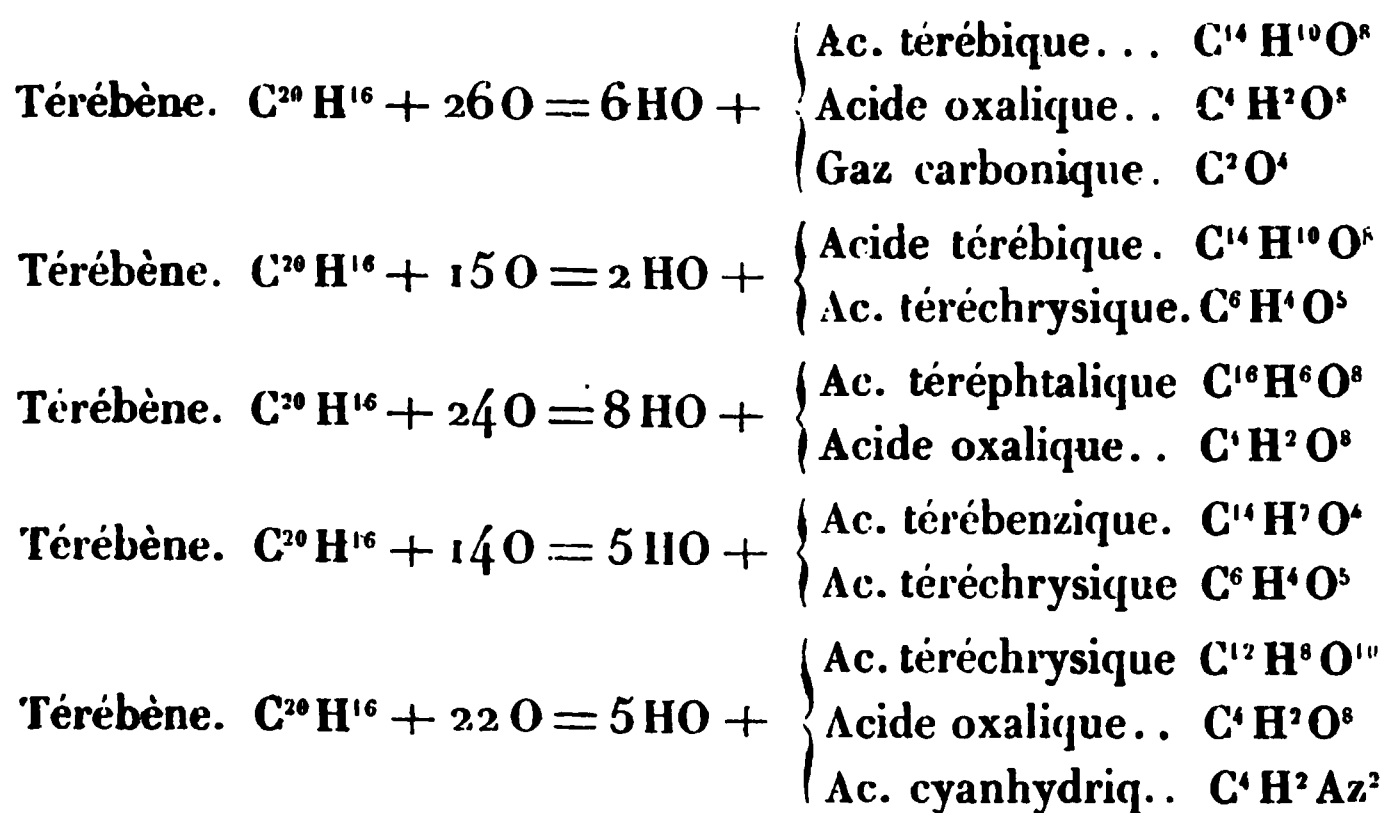
		Calcul.	Expérience.
C^{40}	3000	61,22	61,16
H^{24}	300	6,12	6,21
O^{16}	1600	32,66	32,63
	<hr/> 4900	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Chacune de ces trois matières rappelle, par l'ensemble de ses caractères, les diverses résines que l'on observe dans certains produits naturels, et la présence, dans la masse résineuse, d'un acide volatil peu différent de l'acide benzoïque, établit une analogie de plus : mais les résines artificielles diffèrent essentiellement des résines naturelles par leur composition ; elles sont, en effet, moins hydrogénées et beaucoup plus riches en oxygène.

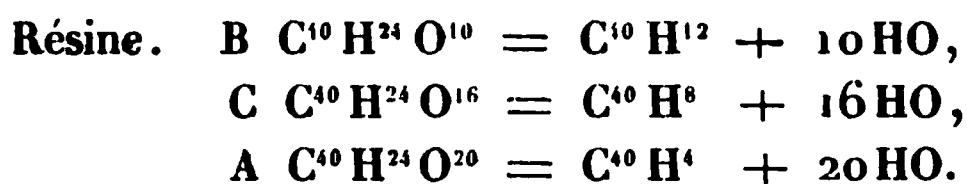
Quelques essais me portent à croire que les résines naturelles fournissent, par l'acide nitrique, des produits analogues aux corps A, B, C, dont je viens de parler. En traitant l'acide pimérique par l'acide nitrique, j'ai, en effet, obtenu une matière insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'alcool, qui paraît identique avec la résine B, et celle-ci ne diffère de l'acide pimérique $\text{C}^{40} \text{H}^{30} \text{O}^4$, qu'en ce qu'elle contient O^6 () de moins.

En considérant l'ensemble des formules qui expriment la composition des corps dont je viens de parler, on arrive au résultat général suivant : ces corps peuvent être considérés comme formant deux séries, la première comprenant ceux d'entre eux qui contiennent moins de 20 équivalents de carbone et qui sembleraient plus particulièrement dériver de l'essence ou du térébène, son isomère.

J'ai groupé ces corps dans le tableau ci-joint, de manière à faire concevoir, par une suite d'équations, leurs rapports de composition avec l'essence, et par conséquent leur mode de formation :



La seconde série comprend les trois substances résineuses dans lesquelles le carbone entre pour 40 équivalents, et qui paraîtraient dériver du colophène $C^{40} H^{32}$:



On voit, par le rapprochement de ces trois formules, que les quantités de carbone et d'hydrogène restant constantes, les proportions d'oxygène croissent dans le rapport 10 : 16 : 20 ; ou bien, en supposant que la totalité de l'oxygène soit combinée à de l'hydrogène de manière à former de l'eau, que les

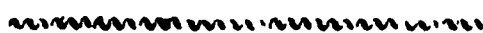
proportions d'hydrogène diminuent dans le rapport 12 : 8 : 4.

En résumé, tous ces composés dériveraient donc, les uns du térébène, les autres du colophène par soustraction d'hydrogène et addition d'oxygène.

On pouvait croire que les résultats de l'action de l'acide nitrique sur le térébène et sur le colophène confirmeraient cette manière de voir.

Le colophène, en effet, s'est presque entièrement transformé en matières résineuses, en donnant cependant un peu d'acide térébenzique, téréchrysique, térébique et oxalique. Mais le térébène, contre mon attente, m'a fourni les mêmes produits que l'essence elle-même, et notamment une forte proportion de matières résineuses.

Ce sujet exige de nombreuses recherches ; et l'étude des produits de l'action de l'acide nitrique sur l'hydrate d'essence $C^{20}H^{16}, 6HO$, sur l'abiétine $C^{40}H^{32}, 4HO$, et sur les deux camphres artificiels, étude dont je me suis déjà sérieusement occupé, pourra, je l'espère, éclairer cette question.



OBSERVATIONS SUR LES PROPRIÉTÉS DE LA SILICE ;

PAR M. LEONARD DOVERI (de Florence).



Solubilité de la silice dans les acides.

Il y a des circonstances dans lesquelles la silice précipitée d'une dissolution de silicate de potasse ne se redissout pas dans un excès d'acide. Ces circonstances dépendent :

- 1°. De l'état de concentration de la dissolution ;
- 2°. De la manière de verser l'acide.

De l'état de concentration de la dissolution. — L'état de concentration de la dissolution du silicate alcalin a une très-grande influence sur la séparation de la silice à l'état

insoluble. En effet, lorsqu'on verse peu à peu, et pour ainsi dire goutte à goutte, de l'acide chlorhydrique dans une dissolution très-concentrée de silicate de potasse, la silice se précipite presque en totalité à l'état insoluble.

Première expérience. — 10 centimètres cubes d'une dissolution de silicate de potasse de la densité de 36 degrés de l'aréomètre de Baumé ont donné un précipité de 1^{er},279 de silice insoluble dans un excès d'acide, tandis que seulement 0^{er},120 de silice ont été dissous; de sorte qu'en calculant le rapport entre la totalité de la silice renfermée dans la dissolution et celle qui s'est précipitée à l'état insoluble, on trouve que la quantité de cette dernière est plus que $\frac{2}{11}$ de la première.

Deuxième expérience. — 10 centimètres cubes d'une dissolution de silicate de potasse de la densité de 24 degrés de l'aréomètre de Baumé ont donné 0^{er},843 de silice insoluble, 0^{er},080 de silice dissoute : ce qui donne à peu près le même rapport que le précédent entre la quantité totale de la silice et celle de la silice insoluble.

Lorsqu'on augmente l'état de dilution des dissolutions du silicate alcalin, on trouve que la quantité de la silice dissoute va toujours en augmentant par rapport à la quantité totale de cette matière. C'est ce qu'on peut voir par les résultats des expériences indiquées dans le tableau suivant. Les expériences ont été faites sur un volume constant de dissolution de silicate de potasse à différents degrés de densité, et, par conséquent, avec des quantités variables de silicate. La quantité d'acide employée à la précipitation a été constante, mais toujours en grand excès, c'est-à-dire 20 centimètres cubes.

Il suffit que l'acide soit en grand excès pour que la quantité plus ou moins grande de cet acide, par rapport à la proportion du silicate employé, n'ait aucune influence sur les résultats de l'expérience.

DENSITÉ de la dissolution du silicate alcalin à l'aréomètre de Baumé.	QUANTITÉS de silice précipitée à l'état insoluble.	QUANTITÉS de silice dissoute.	RAPPORT entre la quantité de silice dissoute et la quantité totale de cette matière.
36 degrés.....	gr 1,279	gr 0,120	0,085
24 degrés....	0,843	0,080	0,086
21 degrés.....	0,434	0,120	0,216
16 degrés.....	0,280	0,162	0,366
12 degrés.....	0,169	0,110	0,394
8 degrés.....	0,129	0,092	0,410
6 degrés.....	0,000	0,139	"

Ces rapports ne doivent pas être considérés comme absolus, mais seulement comme approximatifs, à cause de la grande influence que la manière de verser l'acide dans la dissolution a sur les résultats de l'expérience. Malgré toute l'attention possible, on n'arrive jamais à le verser dans tous les cas de la même manière. Cependant on a beaucoup d'avantage à se servir, dans ce but, d'une burette alcalimétrique.

De la manière de verser l'acide. — En faisant l'analyse de plusieurs silicates, j'avais eu lieu souvent d'observer que lorsqu'on verse petit à petit, et pour ainsi dire goutte à goutte, de l'acide chlorhydrique dans une dissolution étendue de silicate de potasse, il se forme un précipité de silice à l'état insoluble; tandis que, lorsqu'on le verse tout d'un coup ou en grandes quantités à la fois dans les mêmes dissolutions, toute la silice reste dissoute. J'ai répété l'expérience sur un grand nombre de solutions de différentes densités, et j'ai constaté que le phénomène a lieu, même pour les dissolutions très-concentrées. 10 centimètres cubes de la dissolution à 36 degrés de l'aréomètre de Baumé, qui ont donné un précipité de 1^{er},279 de silice insoluble, ont laissé une trace de silice indissoute lors-

qu'on y a versé tout d'un coup 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On a le même résultat lorsqu'on opère sur des dissolutions plus concentrées. De la même manière on n'a pas de précipité de silice lorsqu'on verse une dissolution de silicate alcalin dans un excès d'acide chlorhydrique. Je m'en suis convaincu en répétant l'expérience sur la même quantité d'acide différemment diluée avec de l'eau, et même en rendant cette dilution très-considérable.

De ce que nous venons d'exposer il nous semble qu'on peut déduire que la silice ne se dissout dans les acides puissants qu'à l'état naissant et lorsque ses molécules se trouvent à une grande distance les unes des autres, de manière à ne pouvoir pas se réunir par la force de cohésion, ou quand ses molécules, étant très-rapprochées, se trouvent entourées à l'état naissant par l'excès de l'acide qui les sépare.

Dans ce dernier cas, l'affinité qui existe entre les molécules de la silice et l'acide est plus puissante que la force de cohésion qui tend à les réunir et à en former des particules insolubles.

Cependant il y a des faits qui jettent quelques doutes sur cette manière d'expliquer ces phénomènes. Voici ces faits :

Si l'on prend une dissolution diluée de silicate de potasse, par exemple de la densité de 6 degrés à l'aréomètre de Baumé, qui ne soit pas précipitée par les acides, et qu'on porte sa densité à 36 degrés du même instrument en y dissolvant du chlorure de potassium, puis que l'on y verse ensuite l'acide avec les mêmes précautions qu'à l'ordinaire, on a un précipité bien appréciable de silice. La même précipitation a lieu si l'on verse une dissolution concentrée de silicate de potasse dans un excès d'acide chlorhydrique dilué par l'eau, et auquel on a donné une convenable densité par le chlorure de potassium.

Il est difficile de s'expliquer la cause de ces singuliers phénomènes. Est-ce la densité de la dissolution qui produit

la précipitation de la silice, ou est-ce la présence du sel étranger qui entrave et diminue l'action de l'acide sur les molécules naissantes de silice? C'est ce que le raisonnement et l'expérience ne peuvent pas décider.

De l'état de la silice dissoute dans les acides puissants.

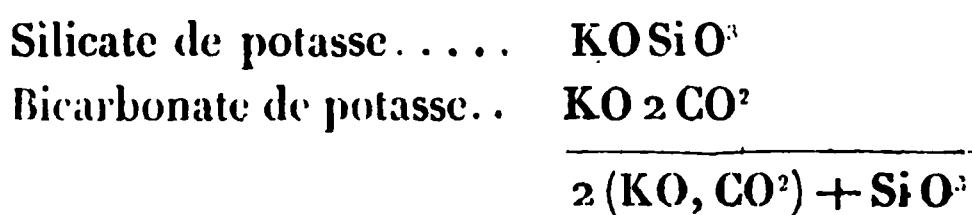
Puisque la silice ne se dissout dans les acides qu'à l'état naissant et lorsqu'elle sort d'une de ses combinaisons, il est évident que ses dissolutions dans les acides sont toujours accompagnées d'un sel formé par l'acide employé et la base avec laquelle la silice était combinée.

Dans cet état, la silice semble en combinaison avec l'acide qui l'a dissoute; et, en effet, si l'on neutralise celui-ci en versant dans la liqueur, goutte à goutte, une dissolution concentrée de potasse, on en précipite la totalité de la silice. Il faut avoir soin de ne pas verser un excès de l'alcali, parce qu'alors la silice se redissoudrait.

La silice précipitée dans ces circonstances est à l'état gélatineux et parfaitement insoluble dans un grand excès d'acide chlorhydrique.

Action de l'acide carbonique et des acides faibles sur la dissolution des silicates alcalins.

Lorsqu'on verse une dissolution d'un bicarbonate alcalin dans une dissolution de silicate de potasse, on voit le liquide se prendre en masse gélatineuse très-belle et très-blanche, qui a parfaitement l'apparence de l'empois d'amidon ou de l'albumine coagulée par la chaleur. Ce phénomène est dû à l'action de l'acide carbonique, excédant du bicarbonate, qui, en agissant sur le silicate de potasse, en précipite la silice. La réaction peut être exprimée par les formules suivantes :



De la même manière, lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique à travers une dissolution d'un silicate alcalin, la silice se précipite dans le même état. A peine l'acide carbonique a saturé l'excès de l'alcali, qu'en quelques instants la solution se prend en masse.

L'acide carbonique, même à l'état de bicarbonate, a donc la propriété de décomposer les silicates alcalins à la température ordinaire (1), et l'on a lieu même de l'observer lorsqu'on expose à l'air une dissolution d'un silicate alcalin préparé par la décomposition d'un bicarbonate à la chaleur rouge. L'acide carbonique de l'atmosphère, ne trouvant pas d'alcali libre à saturer, exerce immédiatement son action sur le silicate et en précipite la silice. J'ai recueilli la gelée de silice formée par l'acide carbonique, et j'en ai examiné les propriétés : elle est blanche, non transparente ; délayée dans les acides, elle semble se dissoudre, mais elle n'est pas réellement dissoute ; seulement elle devient transparente.

Si l'on ajoute beaucoup d'eau à la dissolution, elle perd sa transparence, et on la voit disséminée dans le liquide sous la forme de petits flocons blancs. D'ailleurs, si l'on filtre la liqueur, la silice reste entièrement sur le papier, et, en évaporant le liquide qui a passé, le résidu ne renferme pas de silice.

Tous les acides les plus faibles précipitent la silice de ses dissolutions, soit à la température ordinaire, soit à la température de l'ébullition. Un courant d'acide sulfureux la précipite à la température ordinaire, sous la même forme que l'acide carbonique.

Lorsqu'on fait bouillir de l'acide borique dans une dissolution de silicate potassique, la silice se précipite sous

(1) Cette propriété est à peine indiquée dans les Traités de chimie. M. Berzelius n'en parle pas ; M. Thenard en dit seulement quelques mots. Il s'exprime ainsi : « Le gaz carbonique lui-même possède la propriété de » décomposer le silicate de potasse ; ce qui prouve que la silice est un acide » très-faible. »

la forme de flocons blancs. Cette précipitation a lieu même à la température ordinaire, lorsqu'on opère sur des dissolutions très-concentrées.

Les acides végétaux, comme l'acide tartrique et citrique, la précipitent de la même manière et sous la même forme que l'acide borique.

J'ai voulu essayer l'action de quelques matières neutres, comme le sucre, qui forment parfois des combinaisons avec les alcalis. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de silicate de potasse avec du sucre, il se forme un remarquable précipité de silice; mais il doit être certainement attribué à la formation des acides qui sont produits par l'action de l'alcali en excès sur le sucre. En effet, la dissolution prend une couleur brune, due à la formation de l'acide sacchulmique.

De l'état de la silice obtenue par la décomposition de l'acide fluosilicique.

Dans les Traités de chimie, on trouve que la silice, précipitée par le fluorure de silicium en traversant l'eau, est parfaitement soluble dans les acides. Voici comment M. Berzelius s'exprime à ce sujet dans la dernière édition de son *Traité de Chimie* :

« L'acide silicique a, comme l'acide phosphorique, la
 » propriété de former deux modifications isomériques,
 » dont l'une, produite par la combustion immédiate du
 » silicium, est insoluble par la voie humide, et donne des
 » sels qui la plupart du temps résistent à l'action des acides
 » même les plus puissants; l'autre a la propriété caracté-
 » ristique de se dissoudre dans les acides, et en assez grande
 » quantité dans l'eau. Cette seconde modification peut
 » être obtenue de différentes manières : on la prépare à
 » l'état de plus grande pureté par l'oxydation du sulfide
 » silicieux aux dépens de l'eau, et on l'obtient encore en
 » ber du gaz fluoride silicique par l'eau :

» l'acide silicique se sépare en grande quantité sous la
» forme d'une masse gélatineuse. »

En voulant constater la solubilité de la silice précipitée par l'acide fluosilicique, j'ai pu me convaincre que les observations faites jusqu'à présent sur ce sujet étaient inexactes. En effet, j'ai recueilli sur un filtre une assez grande quantité de silice obtenue par le moyen indiqué, et je l'ai lavée parfaitement, pour la débarrasser entièrement de l'acide hydrofluosilicique qui l'accompagne. Alors j'en ai introduit des quantités variables dans des matras remplis d'acide chlorhydrique, et j'ai fait bouillir.

La silice semble alors disparaître et se dissoudre entièrement; mais si l'on filtre la liqueur à travers un filtre double, un dépôt abondant de silice reste sur le papier, et le liquide qui passe n'en renferme pas, puisqu'en l'évaporant à siccité, on n'a que de très-faibles résidus bruns, dus seulement à des traces de papier que l'acide a entraîné.

Donc le même phénomène que j'ai remarqué pour la silice précipitée par l'acide carbonique se reproduit dans ce cas. En se délayant dans l'acide chlorhydrique, la silice devient transparente. Il arrive à cette matière ce qu'on observe pour l'amidon qu'on fait bouillir dans l'eau, et dont les molécules, en s'hydratant, deviennent transparentes et semblent se dissoudre.

D'ailleurs j'ai confirmé par des expériences très-exactes l'insolubilité de la silice obtenue de l'acide fluosilicique, lorsqu'elle est desséchée soit dans le vide, soit dans un courant d'air sec. J'en ai pesé des quantités différentes, que j'ai fait bouillir pendant une demi-heure dans des volumes variables d'acide chlorhydrique; après, j'ai filtré et évaporé à siccité. Voici quelques-unes de mes expériences :

0^{gr},500 de silice ont été soumis à l'ébullition dans 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, 0^{gr},162 dans 10 centimètres cubes, et 0^{gr},116 dans 25 centimètres cubes.

Dans tous ces cas, la liqueur acide, filtrée et évaporée à sec, n'a laissé aucun résidu de silice.

Il me semble donc résulter de mes observations, que la silice, une fois précipitée, est toujours insoluble, quelle qu'en soit l'origine, et que l'erreur dans laquelle sont tombés les observateurs jusqu'à présent est due à la propriété qu'a cette substance, précipitée dans des circonstances particulières, de devenir transparente en se délayant dans les acides.

De l'état d'hydratation de la silice.

La silice, précipitée en présence de l'eau et desséchée à la température ordinaire, soit dans l'air, soit dans le vide, retient toujours la même quantité d'eau, quelle que soit son origine. C'est ce que j'ai pu observer par de nombreuses expériences sur la silice précipitée d'un silicate alcalin par l'acide chlorhydrique ou par l'acide carbonique, et sur la silice obtenue de l'acide fluosilicique. J'en ai calciné des quantités différentes, et j'ai déterminé très-soigneusement la perte du poids qui en résulte. Je me suis servi, dans ces expériences, de petits tubes de verre fermés d'un bout et parfaitement secs. Lorsqu'on opère dans des capsules, on ne peut pas éviter des projections de silice, surtout lorsqu'on calcine la silice obtenue de l'acide fluosilicique, qui est si légère, que le moindre souffle la fait voltiger dans l'air.

Voici les résultats de mes essais :

Silice précipitée d'une dissolution de silicate alcalin par l'acide chlorhydrique et desséchée dans le vide.

I. 1^{er},081 de matière ont donné 0,187 d'eau, c'est-à-dire 17,2 pour 100.

II. 0^{er},602 de matière ont donné 0,102 d'eau, c'est-à-dire 16,9 pour 100.

III. 0^{er},452 de matière ont donné 0,145 d'eau, c'est-à-dire 17,

Silice précipitée par l'acide carbonique et desséchée dans le vide.

I. 0^{gr},747 de silice ont donné 0,130 d'eau , c'est-à-dire 17,4 pour 100.

II. 0^{gr},703 de silice ont donné 0,120 d'eau , c'est-à-dire 17,0 pour 100.

Silice précipitée du fluorure de silicium.

I. 0^{gr},347 ont donné 0,062 d'eau , c'est-à-dire 17,8 pour 100.

Ces résultats si uniformes m'ont convaincu que les différentes espèces de silices soumises à l'expérience constituent un même composé bien défini d'eau et d'acide silicique, c'est-à-dire le même hydrate. J'en ai calculé la formule d'après celle-ci :

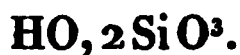


et d'après l'équivalent du silicium trouvé par M. Pelouze, égal à 266,82 , et j'ai obtenu la formule



En effet, en adoptant cette formule , la quantité d'eau indiquée par la théorie est de 16,56 pour 100 , nombre qui se rapproche beaucoup de ceux de l'expérience.

J'ai voulu voir quelle était l'action de la chaleur graduée sur cet hydrate, et quelle était la marche de sa décomposition. Je me suis aperçu qu'à la température de 100 degrés il existe un autre hydrate de silice bien défini , et dont la composition peut être exprimée par la formule



En effet, j'ai introduit le premier hydrate dans de petits ballons bien secs , et je l'ai longtemps exposé à la température de quelques degrés au-dessus de 100 dans un bain-marie d'eau salée , ayant soin d'aspirer de temps en temps

l'eau qui s'en dégagait. Lorsque l'aspiration n'a plus donné signe d'humidité, j'ai déterminé la quantité d'eau que la silice retenait, et j'ai obtenu les résultats suivants :

I. 0^{gr},698 de silice ont donné 0,066 d'eau, c'est-à-dire 9,4 pour 100.

II. 1^{gr},099 de silice ont donné 0,094 d'eau, c'est-à-dire 8,5 pour 100.

III. 2^{gr},250 de silice ont donné 0,188 d'eau, c'est-à-dire 8,3 pour 100.

Le nombre théorique de l'eau pour la formule $\text{HO}, 2\text{SiO}^3$ est 0,09. Il est donc évident qu'à la température de 100 degrés l'hydrate de silice HO, SiO^3 perd un demi-équivalent d'eau et passe à l'état de $\text{HO}, 2\text{SiO}^3$.

L'hydrate de silice $3\text{HO}, 2\text{SiO}^3$, que M. Ebelmen a obtenu par la décomposition des éthers siliciques, renferme un demi-équivalent d'eau de plus que mon premier hydrate. Cependant il est très-remarquable que ce chimiste ait obtenu un éther silicique correspondant à mon hydrate. C'est son éther protosilicique ($\text{EthO}, \text{SiO}^3$).

J'ai suivi la marche de la déshydratation de la silice hydratée, en l'exposant successivement à des températures de plus en plus élevées, et j'ai constaté qu'à 120 degrés elle ne retient que 6 pour 100 d'eau; à 150 degrés, 4,2 pour 100; à 220 degrés, dans un bain d'alliage de Darcet, 2,5 pour 100; et enfin à 370 degrés, elle n'en retient que des traces.

Décomposition des carbonates et des bicarbonates alcalins par l'acide silicique à la chaleur de l'ébullition.

La silice, à l'état de grande division, décompose les dissolutions des carbonates alcalins à la chaleur de l'ébullition. Elle s'empare de leur base en dégagant l'acide carbonique. Le même phénomène a lieu lorsqu'on opère sur le silicate; mais pour obtenir le même effet, l'ébul-

tion du liquide doit être beaucoup plus longue. Dans la dissolution, on a alors un mélange de silicate et de carbonate alcalin, de manière que si l'on concentre le liquide, et qu'on le traite avec précaution par l'acide chlorhydrique, on a un précipité de silice gélatineuse. J'ai confirmé la décomposition des carbonates alcalins au moyen de la silice, en faisant passer les produits de l'ébullition à travers de l'eau de chaux. Un trouble abondant ne tarde pas à se former.

Cette remarquable propriété de la silice lui appartient, non-seulement lorsqu'elle est à l'état d'hydrate, mais même après son parfait desséchement par la calcination, pourvu cependant qu'elle soit toujours dans un état de grande division. Cela doit nous expliquer d'une manière très-simple comment la silice se trouve dissoute dans un grand nombre d'eaux minérales, et surtout dans celles de source thermale. En effet, rien n'est plus facile de comprendre, d'après ce que nous venons de dire, comment la silice, que la nature nous offre très-souvent dans un état de grande division, en se trouvant sur le passage d'une eau chargée de carbonates alcalins, puisse s'y dissoudre.

Action des oxydes métalliques sur la silice à l'état naissant.

Lorsqu'on verse une dissolution d'un sel métallique (sulfate de cuivre, nitrate d'argent, acétate de plomb, sulfate de protoxyde de fer, etc., etc.) dans une dissolution d'un silicate alcalin, on a un précipité abondant formé d'un mélange de silice hydratée et de silicate métallique. Si l'on recueille le précipité, qu'on le lave et qu'on le traite par un acide dilué, il se dissout en grande partie. La silice libre seulement reste, le silicate métallique se dissout entièrement. Lorsqu'on dissout ces silicates métalliques dans l'acide chlorhydrique, il doit certainement se former un double chlorure du métal et de silicium. J'ai tâché de faire cristalliser

quelques-uns de ces composés ; mais je n'y suis jamais parvenu. Lorsqu'on évapore leurs dissolutions dans la machine pneumatique, on n'obtient que des croûtes sans apparence cristalline, dans lesquelles la silice est retenue avec une très-faible affinité ; et, en effet, lorsqu'on essaye de les dissoudre dans l'eau ou dans l'alcool, elle s'en sépare en grande partie. Cependant ces composés m'ont servi, dans leur état naissant, à préparer des dissolutions très-concentrées de silice dans l'acide chlorhydrique et dépouillées de tout sel étranger ; voici comment j'ai obtenu ces dissolutions :

J'ai préparé du silicate de cuivre en précipitant une dissolution de deutochlorure de cuivre avec du silicate de potasse ; j'ai lavé le précipité par décantation, pour le débarrasser promptement du chlorure de potassium qui le souille, et je l'ai dissous dans l'acide chlorhydrique. Alors j'ai filtré la solution, et je l'ai fait traverser par un courant d'hydrogène sulfuré, qui a précipité tout le cuivre. Je l'ai débarrassé du sulfure de cuivre par la filtration, j'ai eu une dissolution parfaitement limpide de silice dans l'acide chlorhydrique. Cette dissolution a été soumise à l'ébullition pour en chasser l'excès de l'hydrogène sulfuré. Elle est très-acide, et, traitée par l'ammoniaque ou par la potasse, elle précipite de la silice gélatineuse. Évaporée dans le vide sur de la chaux vive, elle donne de la silice hydratée parfaitement cristallisée.

Ces cristaux sont des aiguilles, ou des filaments très-minces réunis en étoiles et en houppes ; ils sont parfaitement blancs, transparents et ont beaucoup d'éclat (1). On les obtient mêlés avec de la silice hydratée amorphe, mais d'une apparence cristalline semblable à celle du quartz hyalin. Pour les purifier de l'acide chlorhydrique qui les souille, on les lave avec de l'eau distillée jusqu'à ce que

(1) les agite dans l'eau, ils se divisent, et on les voit flotter
 80 ites fibres détachées, semblables à celles de l'amiante.

le nitrate d'argent ne trouble plus les eaux de lavage. Après les avoir desséchés dans le vide, j'ai déterminé la quantité d'eau qu'ils renferment.

0^{gr},312 de ces cristaux m'ont donné 0,050 d'eau, c'est-à-dire 16,0 pour 100.

Ils ont donc la même composition que l'hydrate de silice qu'on obtient par la précipitation des silicates alcalins. Leur formule est



Il est remarquable qu'après leur complète déshydratation, ils conservent intacte leur forme cristalline.

Il résulte donc de toutes mes observations :

1°. Que la silice n'est soluble dans les acides qu'à l'état naissant, lorsque ses molécules se trouvent assez éloignées entre elles, ou entourées d'un excès d'acide ;

2°. Que la silice, une fois précipitée, ne se redissout plus dans les acides, quelle que soit son origine, qu'elle ait été précipitée d'un silicate alcalin par un acide, ou du fluorure de silicium au moyen de l'eau ;

3°. Que les acides faibles, comme les acides carbonique, sulfureux, borique, et les acides végétaux, décomposent les silicates alcalins à la température ordinaire, en précipitant la silice soit en gelée, soit en flocons gélatineux ;

4°. Que la silice très-divisée, soit anhydre, soit hydratée, est capable de décomposer les carbonates alcalins en dissolution dans l'eau, à la température de l'ébullition, en se dissolvant dans la liqueur ;

5°. Que la silice, précipitée à la température ordinaire, d'une dissolution d'un silicate alcalin ou du fluorure de silicium, est un hydrate à proportions définies, dont la composition peut être exprimée par la formule



que cet hydrate, à la température de 100 degrés, perd un demi-équivalent d'eau, et se transforme en un autre composé, $\text{HO}, 2\text{SiO}^3$;

6°. Que lorsqu'on traite une dissolution d'un silicate alcalin par une dissolution métallique, on a un précipité formé d'un mélange de silice hydratée et de silicate métallique; que le silicate métallique est entièrement dissous par les acides minéraux, tandis que la silice libre reste indissoute;

7°. Qu'on peut se procurer à volonté une dissolution limpide, et très-chargée de silice, dans l'acide chlorhydrique, en dissolvant dans cet acide du silicate de cuivre, et en précipitant le cuivre par l'hydrogène sulfuré;

8°. Que la dissolution de la silice dans l'acide chlorhydrique, évaporée lentement sous la machine pneumatique, donne de la silice hydratée (HO, SiO^3), parfaitement cristallisée en aiguilles très-minces et transparentes, groupées en houppes ou sous forme d'étoiles.



RECHERCHES SUR LES TUNGSTATES;

PAR M. AUGUSTE LAURENT.

Dans le Mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie sur les silicates, j'ai essayé de prouver, en m'appuyant seulement sur les analyses de ces sels :

1°. Que tous les sels d'un même acide ont la même formule, en faisant abstraction de l'eau de cristallisation, ou des oxydes qui la remplacent dans les sels basiques;

2°. Que le nombre des atomes d'eau de cristallisation doit être un nombre entier;

3°. Que, dans la plupart des silicates hydratés, l'eau dite de cristallisation doit jouer, soit en totalité, soit en partie, le rôle de base;

établir la formule d'un silicate, il faut

considérer seulement la somme des bases, et représenter toutes celles-ci par R^2O ; c'est-à-dire que les formules du protoxyde et du peroxyde de fer sont F^2O et f^2O ;

5°. Que, dans l'impossibilité de faire rentrer tous les silicates dans la même formule, il faut admettre l'existence de six ou sept acides siliciques différents, doués de propriétés et de capacités de saturation différentes;

6°. Enfin, que les atomes, ou mieux les molécules, étant divisibles, les métaux et l'hydrogène peuvent se remplacer presque en toutes proportions dans les combinaisons salines.

Les analyses et la forme cristalline de quelques silicates, des fers chromés et titanés, des gahnites, des spinelles, des aimants, etc., suffisent pour mettre hors de doute quelques-unes de ces propositions; quant aux autres, je le reconnais, ce sont des hypothèses créées pour venir au secours d'une théorie: telle est celle qui consiste à créer une demi-douzaine d'acides siliciques.

Attaquer ces questions par l'expérience, essayer de faire plusieurs acides siliciques, déterminer si l'eau de tel ou tel silicate est de l'eau basique ou de cristallisation, refaire des centaines d'analyses sur des produits parfaitement cristallisés, tout cela m'a paru impossible, puisque l'insolubilité des silicates s'oppose à toutes réactions et à toutes tentatives de purification.

Ne pouvant aborder ces questions directement, j'ai essayé de les résoudre par l'analogie. J'ai déjà publié les résultats que j'ai obtenus avec les borates, mais ils sont trop peu nombreux. J'ai ensuite jeté les yeux sur les tungstates, et plusieurs motifs m'ont excité à étudier ces sels avec beaucoup de soin. D'une part, l'acide tungstique, par son insolubilité, sa fixité, et par les sels doubles qu'il forme, peut être comparé à l'acide silicique; et, de l'autre, la plupart des analyses des tungstates alcalins étaient en opposition directe avec mes idées.

Voici , en effet , les formules que l'on attribue à ces sels :

		Formules réduites d'après mon système.
Tungstate de potasse...	$\text{WO}^3, \text{KO} + 5 \text{Aq.}$	$\text{WO}^3 \text{K}^3 + 5 \text{Aq.}$
Tungstate de potasse...	$2 \text{WO}^3, \text{KO} + 2 \text{Aq.}$	$\text{WO}^4 \text{KH} + \frac{1}{2} \text{Aq.}$
Tungstate de potasse...	$5 \text{WO}^3, \text{KO} + 6 \text{Aq.}$	$\text{WO}^4 \text{K}^{\frac{3}{2}} \text{H}^{\frac{5}{2}} + \frac{3}{2} \text{Aq.}$
Tungstate de soude.....	$\text{WO}^3, \text{NaO} + 2 \text{Aq.}$	$\text{WO}^4, \text{Na}^3 + 2 \text{Aq.}$
Tungstate d'Anthon....	$2 \text{WO}^3, \text{NaO} + 4 \text{Aq.}$	$\text{WO}^4 \text{NaH} + \frac{3}{2} \text{Aq.}$
Tungst. de Margueritte.	$4 \text{WO}^3, 2 \text{NaO} + 9 \text{Aq.}$	$\text{WO}^4 \text{NaH} + \frac{7}{2} \text{Aq.}$
Tungstate de soude..	$4 \text{WO}^3, \text{NaO} + 3 \text{Aq.}$	$\text{WO}^4 \text{Na}^{\frac{1}{2}} \text{H}^{\frac{3}{2}}.$
Tungst. d'ammoniaque..	$2 \text{WO}^3, \text{AmO} + \text{Aq.}$	$\text{WO}^4 \text{AmH.}$
Tungst. d'ammoniaque..	$3 \text{WO}^3, \text{AmO} + 2 \text{Aq.}$	$\text{WO}^4 \text{Am}^{\frac{3}{2}} \text{H}^{\frac{4}{2}}.$
Tungst. d'ammoniaque..	$6 \text{WO}^3, \text{AmO} + 6 \text{Aq.}$	$\text{WO}^4 \text{Am}^{\frac{1}{2}} \text{H}^{\frac{5}{2}} + \frac{1}{2} \text{Aq.}$
Bitungstate de strontium	$2 \text{WO}^3, \text{StO} + 2 \text{Aq.}$	$\text{WO}^4 \text{StH} + \frac{3}{2} \text{Aq.}$

Je laisse de côté les autres tungstates obtenus par précipitation. Je veux m'en tenir exclusivement aux sels cristallisés.

La composition de ces sels, comme on le voit, est en opposition avec mes idées, puisque, dans la plupart, l'eau de cristallisation est représentée par un nombre fractionnaire.

J'étudiai d'abord ces derniers, et je ne tardai pas à m'apercevoir que, non-seulement l'eau, mais encore les bases n'avaient pas été déterminées avec exactitude; bien plus, les résultats auxquels je parvins me firent soupçonner que les autres sels, excepté les deux sels neutres de potasse et de soude, devaient avoir d'autres formules, et c'est ce que mes expériences ont complètement confirmé.

En étudiant les propriétés de ces sels, j'ai pu facilement m'apercevoir qu'ils ne renferment pas tous le même acide, et qu'il y a au moins cinq à six acides tungstiques différents. Mes recherches n'étant pas encore terminées sur tous ces composés, je me bornerai à donner la composition et les propriétés des trois ou quatre principaux types.

C il existe trois acides phosphoriques que l'on

considère ordinairement comme isomères, quoique leur composition soit essentiellement différente : en effet, ils renferment $P^2O^6H^2$, $P^2O^7H^4$ et $P^2O^8H^6$ ou PO^3H , PO^4H^2 et $P^2O^7H^4$; on sait également que ces acides donnent directement, par la calcination, le même corps $P^2O^6H^2$, ou indirectement P^2O^5 . La différence que l'on remarque entre les propriétés de ces trois acides est attribuée à l'eau qu'ils renferment; savoir : $P^2O^5 + H^2O$, $+ 2H^2O$, $+ 3H^2O$.

Mais si cette différence, dans le nombre des atomes d'eau, nous permet de nous rendre compte, jusqu'à un certain point, des différences qui existent entre ces acides, il nous est impossible de concevoir pourquoi PO^5 , dans un cas, ne se combine qu'avec 1 atome, et, dans d'autres cas, avec 2 ou 3 atomes d'eau.

Quelques chimistes, pour défendre le dualisme, ont créé une cause occulte, la force d'hydratation; d'autres, comme M. Berzelius, ont admis que les propriétés des acides phosphoriques dépendent de l'espèce de phosphore qu'ils renferment; l'acide métaphosphorique serait, suivant le célèbre chimiste de Stockholm, une combinaison d'oxygène avec le phosphore α , tandis que les acides phosphorique et pyrophosphorique renfermaient les phosphores β et γ .

La manière dont se comportent les divers acides tungstiques et les tungstates d'ammoniaque, sous l'influence de la chaleur, jettera, je l'espère, un peu de lumière sur ce sujet.

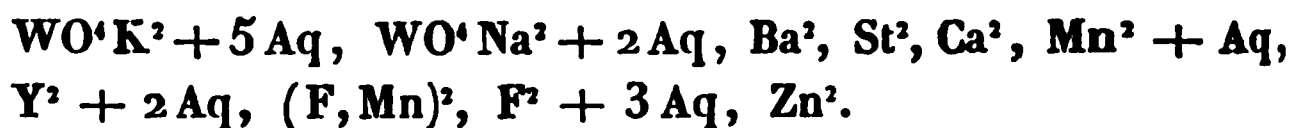
Il existe plusieurs tungstates d'hydrogène qui forment avec l'ammoniaque des sels doués de propriétés différentes; lorsqu'on calcine ces tungstates, ils laissent un résidu d'acide tungstique anhydre. Mais suivant que l'on exploite tel ou tel sel d'hydrogène ou d'ammoniaque, le résidu de la calcination possède des propriétés différentes. Ainsi le paratungstate d'ammoniaque donne de l'anhydride paratungstique, qui régénère, avec l'ammoniaque, le paratungstate. Calcine-t-on l'isotungstate d'ammoniaque; l'anhydride

restant peut régénérer l'isotungstate qui lui a donné naissance.

La composition de ces divers tungstates nous permettra de découvrir la cause de ces singulières propriétés.

Premier type. — *Tungstique*.

Je donne ce nom aux sels dont la formule peut se représenter par $\text{WO}^4\text{R}^2 +$ ou sans $n\text{H}^2\text{O}$. Tels sont les tungstates de potasse, de soude, de baryte, et la plupart des tungstates insolubles :



Je ne connais pas de sel acide appartenant à ce type. Les sels que l'on a désignés sous le nom de bitungstates ont une autre composition, et ne renferment pas le même acide que les précédents. Lorsqu'on verse goutte à goutte un tungstate soluble dans un excès d'acide nitrique étendu d'eau, il se forme immédiatement un précipité gélatineux. Si, au contraire, on verse goutte à goutte la même quantité d'acide nitrique dans le tungstate, il ne se forme pas de précipité immédiatement. Quelquefois le précipité se manifeste au bout de cinq à dix minutes, ou bien même il ne s'en forme pas du tout.

Il existe un tungstate hydrique qui correspond à ce type : c'est l'acide jaune, que l'on obtient en traitant le wolfram pur par l'eau régale. Il renferme WO^4H^2 , il résiste à une température de 200 degrés, il est très-soluble dans l'ammoniaque et donne probablement un tungstate du même type WO^4Am^2 ; mais il se décompose par l'évaporation en formant d'abord du paratungstate d'ammoniaque (bitungstate ordinaire), qui est peu soluble dans l'eau, et qui, par l'addition d'un grand excès d'ammoniaque, ne peut plus se redissoudre dans la quantité qui le tenait primitivement en dissolution. Ce tungstate hydrique calciné laisse pour résidu W
té blanc, gélatineux, que l'on obtient en

versant un tungstate neutre dans l'acide nitrique est probablement un tungstate d'hydrogène hydraté $WO^4H + nAq$.

Deuxième type. — *Paratungstique*.

A ce type appartiennent les sels que l'on a désignés sous les noms de bitungstates de potasse, de soude, d'ammoniaque, de baryte et de strontium. J'ai obtenu un grand nombre de sels alcalins appartenant à ce type. Excepté les sels de soude, les autres sont très-peu solubles dans l'eau. Si l'on met ceux-ci en présence d'une très-petite quantité d'eau tiède, et si l'on y verse une très-petite quantité d'acide nitrique étendu, ils se redissolvent immédiatement; puis, après quelques secondes, une portion de l'acide se précipite, tandis qu'il reste en dissolution de nouveaux tungstates. Il existe un anhydride paratungstique et deux hydrates de paratungstate d'hydrogène; ces acides anhydres ou hydratés régénèrent, avec l'ammoniaque, le paratungstate de cette base. J'ai obtenu les combinaisons suivantes, qui sont toutes cristallisées, à l'exception des acides :

- I. Anhydride paratungstique..... W^4O^{12} .
- II. Paratungstate d'hydrog. à 200°. $W^4O^{14}H^4$.
- III. Paratungst. d'hydrog. précipité.. $W^4O^{14}H^4 + 2Aq$.
- IV. Paratungst. d'hydrog. précipité.. $W^4O^{14}H^4 + 8Aq$.
- V. Paratungstate d'ammoniaque.... $W^4O^{14}Am^{\frac{10}{3}}H^{\frac{2}{3}} + 3Aq$.
- VI. Paratungstate d'ammoniaque (variété dimorphique)..... $W^4O^{14}Am^{\frac{10}{3}}H^{\frac{2}{3}} + 3Aq$.
- VII. Paratungstate d'ammoniaque cristallisé dans l'eau chaude..... $W^4O^{14}Am^{\frac{10}{3}}H^{\frac{2}{3}} + Aq$.
- VIII. Paratungstate d'ammoniaque cristallisé dans l'eau chaude..... $W^4O^{14}Am^3H + 2Aq$.
- IX. Paratungstate d'hydrogène cristallisé dans l'eau chaude?..... $W^4O^{14}Am^3H + 4Aq$.
- X. Paratungstate de potasse..... $W^4O^{14}K^{\frac{10}{3}}H^{\frac{2}{3}} + 3Aq$.
- XI. Paratungst. de potasse amorphe. $W^4O^{14}K^3H^3 + 1Aq$.
- XII. Paratungstate de soude..... $W^4O^{14}Na^{\frac{10}{3}}H^{\frac{2}{3}} + 9Aq$.
- XIII. Paratungstate de soude..... $W^4O^{14}Na^3H + 8Aq$.
- XIV. Paratungst. de pot. et d'ammon. $W^4O^{14}K^{\frac{12}{5}}Am^{\frac{7}{5}}H^{\frac{4}{5}} + 3Aq$.

XV. Paratungst. de pot. et de sodium. $W^4 O^{14} K Na^2 H + 8 Aq.$

XVI. Paratungst. de pot. et de sodium. $W^4 O^{14} K^{\frac{2}{3}} Na^{\frac{2}{3}} H^{\frac{2}{3}} + 4 Aq.$

XVII. Paratungst. de sod. et d'ammon. $W^4 O^{14} Na^{\frac{2}{3}} Am^{\frac{2}{3}} H^{\frac{2}{3}} + 2 Aq.$

XVIII. Paratungstate de potasse, de sodium et d'ammoniaque. $W^4 O^{14} K^{\frac{2}{3}} Na^{\frac{2}{3}} Am^{\frac{12}{7}} H^{\frac{4}{3}} + 4 Aq.$

XIX. Paratungstate de potasse, de sodium et d'ammoniaque. $W^4 O^{14} K Na Am^{\frac{4}{3}} H^{\frac{2}{3}} + 4 H Aq.$

Lorsqu'on chauffe ces tungstates à 200 degrés environ, ils perdent leur eau de cristallisation; si alors on les traite par l'eau, ils s'y dissolvent en recristallisant sous leur forme primitive. Mais si on les chauffe jusqu'au rouge, ils perdent à l'état d'eau le reste d'hydrogène qu'ils renferment; alors le résidu de la calcination est insoluble dans l'eau bouillante. Ainsi, le sel sodique XII perd 9 Aq, puis il se redissout immédiatement dans une très-petite quantité d'eau. Lui fait-on perdre $H^{\frac{2}{3}} O^{\frac{1}{3}}$ qui lui reste, quantité qui correspond à environ 5 millièmes; alors il devient insoluble dans l'eau bouillante. Cependant, après une très-longue ébullition, il s'en redissout une petite quantité.

Les tungstates d'ammoniaque V, VI, VII et VIII constituent ce que l'on considère ordinairement comme du bitungstate d'ammoniaque. Ces sels, par une ébullition prolongée, passent au type métatungstate.

Le sel qui se forme quand on fait bouillir du tungstate de potasse ou de soude avec un sel d'ammoniaque, n'est pas du bitungstate d'ammoniaque, ainsi que M. Woelher l'indique, mais un sel double.

Je n'ai pas analysé le bitungstate de strontium, auquel M. Anthon attribue la formule

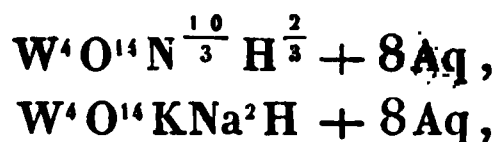


Par double décomposition avec le sel ammoniacal et du nitrate de strontium, j'ai obtenu deux précipités cristallins d'aspect différent, et renfermant l'un et l'autre de l'ac

Les sels suivants paraissent être isomorphes, V, X et XIV; il en est de même des XVI, XVIII et XIX.

Les sels XII, XIII et XV possèdent des formes très-remarquables.

Le sel de sodium $\text{Na}^{\frac{10}{3}} \text{H}^{\frac{2}{3}} + 9 \text{Aq}$, et le sel double $\text{KNa}^3 \text{H} + 8 \text{Aq}$, cristallisent l'un et l'autre en prismes obliques, à base de parallélogramme obliquangle. Ils sont chargés, l'un et l'autre, de nombreuses facettes qui se correspondent exactement; l'un et l'autre ont une base à aspect nacré, et se clivent facilement suivant cette base. Deux facettes, qui se correspondent sur l'un et sur l'autre cristal, sont également striées. La vue ne permet pas de distinguer ces cristaux l'un de l'autre, mais la mesure des angles offre les résultats les plus singuliers. En effet, la moitié des angles correspondants de ces deux cristaux sont sensiblement égaux, tandis que les autres sont tout à fait différents. Il semblerait que les deux sels, sous la forme



sont isomorphes; mais que 1 atome d'eau, en s'ajoutant au premier sel, s'est placé sur l'un des côtés du groupement moléculaire sans déranger l'harmonie générale de celui-ci.

Quant au sel $\text{W}^4 \text{Na}^3 \text{H} + 8 \text{Aq}$, il a le même aspect que les précédents, à peu près les mêmes modifications, le même clivage; mais je n'ai pu mesurer ses angles que très-grossièrement. Il paraît, du reste, appartenir au prisme oblique à base rhombe.

La forme et la composition de ces trois sels me rappellent celle des mésotypes sodique, calcaire et calcaréo-sodique. Il me semble que les bizarreries que l'on a observées dans la forme et la composition de ces silicates disparaîtraient si l'on analysait des échantillons parfaitement cristallisés, mesurés, et surtout si l'on déterminait l'eau avec le plus grand soin.

Troisième type. — *Métatungstique*.

Lorsqu'on fait bouillir pendant plusieurs heures un paratungstate d'ammoniaque, une partie de ce sel se dépose par le refroidissement; et si l'on évapore la dissolution presque jusqu'à consistance sirupeuse, il se dépose de gros octaèdres réguliers, extrêmement solubles dans l'eau. On obtient encore le même sel en traitant le paratungstate d'ammoniaque par une très-petite quantité d'acide nitrique; qu'il se forme ou non un léger précipité, en évaporant la dissolution filtrée, il se dépose encore des octaèdres. Dans une expérience, j'ai obtenu le même sel, mêlé avec de beaux prismes réguliers de 120 degrés.

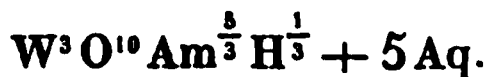
M. Margueritte, en traitant le tungstate d'ammoniaque par l'acide tungstique hydraté, a également obtenu un sel cristallisé en octaèdres; mais la composition de mon sel ne s'accorde pas avec la formule de M. Margueritte.

Ces octaèdres appartiennent au type $W^3 O^{10} R^2$; l'acide chlorhydrique concentré ne précipite pas leur dissolution. Par l'ébullition, il se forme un dépôt jaune, sur lequel je reviendrai plus bas; traités par le bichlorure de platine, il se forme un précipité de chloroplatinate ammoniacal, et la dissolution, décantée et évaporée, donne un dépôt blanc qui, examiné au microscope, présente les formes cristallines les plus bizarres et les plus variées. Ce dépôt est très-soluble dans l'eau et l'alcool: la solubilité de cet acide nous explique donc pourquoi certains tungstates ne donnent pas de précipité avec les acides.

Lorsqu'on traite le métatungstate d'ammoniaque par l'ammoniaque, et que l'on évapore à une très-douce chaleur la dissolution, les octaèdres réguliers se déposent de nouveau. Mais si l'on fait bouillir la dissolution ammoniacale dans une très-étendue, il se dépose, par le refroidissement, un sel cristallisé en tables rhomboïdales

(isotungstates), et qui donne immédiatement un précipité abondant quand on le traite par les acides.

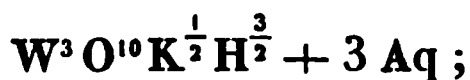
Le métatungstate d'ammoniaque renferme



Chauffé à 200 degrés, il perd 5 Aq; traité par l'eau, il s'y dissout immédiatement en régénérant les octaèdres.

Chauffé au rouge sombre, il laisse pour résidu l'acide métatungstique anhydre $W^3 O^9$. Si l'on traite cet acide anhydre par l'ammoniaque, il donne de l'isotungstate d'ammoniaque. Il ne peut en être autrement, puisque le métatungstate donne lui-même par l'ammoniaque un isotungstate.

J'ai obtenu une fois, accidentellement, un tungstate de potasse cristallisé en aiguilles très-fines, ne donnant pas de précipité par les acides, même en y ajoutant de l'alcool, et renfermant



mais l'analyse a été faite sur une trop petite quantité de matière. Ce tungstate ressemble parfaitement au sel que M. Margueritte a représenté par la formule



Un petit échantillon de ce sel, qui m'avait été adressé par M. Margueritte, a perdu par la calcination la même quantité d'eau que le mien.

Quatrième type. — *Isotungstique*.

L'isotungstate d'ammoniaque se prépare, comme je viens de le dire, en faisant bouillir le métatungstate d'ammoniaque avec un excès d'ammoniaque.

Ce sel est très-peu soluble dans l'eau: mis en contact avec un peu d'eau tiède, et traité par une goutte d'acide nitrique faible, il se dissout immédiatement; et, quelques secondes après, il donne un dépôt gélatineux semblable à l'acide paratungstique, mais il possède des propriétés différentes.

En effet, si on le traite immédiatement par l'ammoniaque, il régénère l'isotungstate.

Le sel ammoniacal calciné donne l'anhydride isotungstique — W^2O^6 . Si l'on traite celui-ci par l'ammoniaque, il se forme de l'isotungstate cristallisé en tables rhomboïdales: mis en ébullition avec un excès d'ammoniaque, il ne donne pas de paratungstate; chauffé à 200 degrés, il forme un autre sel, qui appartient au même type que lui et qui le régénère par l'addition de l'ammoniaque.

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte une dissolution de paratungstate de soude dans un grand excès d'acide chlorhydrique bouillant, il se forme un dépôt jaune dont l'aspect ressemble à celui de l'acide que l'on obtient en traitant le wolfram par l'eau régale; il possède la même composition, mais ses propriétés sont différentes. Chauffé à 200 degrés, il perd la moitié de l'eau qu'il renferme; et, traité par l'ammoniaque, il donne de l'isotungstate.

On a donc :

Anhydride isotungstique	W^2O^6 ;
Isotungstate hydrique	$W^2O^7H^2$;
Isotungstate hydrique	$W^2O^7H^2 + Aq$;
Isotungstate d'ammoniaque . .	$W^2O^7Am^{\frac{4}{3}}H^{\frac{2}{3}} + 2 Aq$;
Isotungstate d'ammoniaque . .	W^2O^7AmH .

Cinquième type. — *Polytungstique*.

En traitant l'acide tungstique jaune du wolfram par l'ammoniaque, évaporant lentement la dissolution, il se dépose d'abord des paratungstates d'ammoniaque, puis de l'isotungstate. Enfin, l'eau mère évaporée se sépare en deux couches, dont l'une est brune et sirupeuse. La couche sirupeuse se dessèche en une masse non cristalline qui se redissout facilement dans l'eau. Elle paraît être un sel double d'ammoniaque et de fer. Traitée par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, elle donne un dépôt blanc gélatineux, et qui ne devient pas jaune par le chauffage. Ce dépôt blanc est l'acide polytungstique.

Avec l'ammoniaque, il donne un sel très-soluble qui, évaporé, se prend en une masse gommeuse. L'acide et le sel ammoniacal calcinés donnent, l'un et l'autre, de l'anhydride polytungstique. Cet anhydride, traité par l'ammoniaque, se dissout facilement en régénérant le sel gommeux. En fondant du carbonate de potasse avec un grand excès de wolfram, j'ai obtenu un mélange de plusieurs sels, dont un, très-soluble dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'eau froide, incristallisable, paraît correspondre au sel brun sirupeux d'ammoniaque. Un autre sel pulvérulent, traité par l'acide chlorhydrique concentré, a donné un dépôt pulvérulent semblable à l'acide polytungstique, tandis que la dissolution très-acide évaporée a laissé déposer de magnifiques prismes à six pans, qui appartiennent évidemment à un nouveau type.

N'ayant analysé aucun polytungstate, si ce n'est celui d'hydrogène, je ne donne donc les formules suivantes qu'avec beaucoup de réserve :

Anhydride	$W^6 O^{18}$;
Polytungstate à 200 degrés . . .	$W^6 O^{21} H^6$;
Polytungstate desséché	$W^6 O^{21} H^6 + 2 Aq.$

J'ai dit qu'en traitant un paratungstate par une petite quantité d'acide nitrique, j'avais obtenu un mélange de métatungstate octaédrique et d'un sel cristallisé en gros prismes aplatis dont les angles sont de 120 degrés. Ce sel, par ses propriétés, appartient encore à un nouveau type. Par le bichlorure de platine il donne le même acide soluble que celui que l'on obtient avec le métatungstate d'ammoniaque; mais il ne donne pas de précipité avec le nitrate d'argent, tandis que le métatungstate précipite ce sel. De plus, lorsqu'on le traite par l'ammoniaque, il se transforme en paratungstate. Il ne donne pas de précipité avec l'acide chlorhydrique. M. Margueritte a découvert un tungstate dont il a bien voulu me confier un échantillon, et auquel

il a attribué la formule suivante :



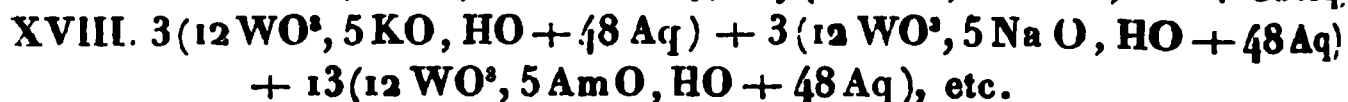
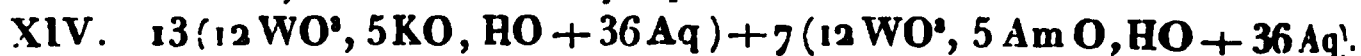
Ce sel cristallise irrégulièrement, et ressemble un peu à l'axinite. Les trois faces sont inclinées l'une sur l'autre de 112 degrés environ.

J'ai trouvé que ce sel est un sel double de potasse et d'ammoniaque. L'erreur dans laquelle est tombé M. Margueritte vient de ce qu'il a employé un précipité d'acide tungstique préparé avec un sel de potasse. Les précipités gélatineux obtenus avec les sels alcalins retiennent toujours une quantité plus ou moins forte de base; de sorte que, lorsqu'on veut faire un sel acide d'ammoniaque, il faut employer un acide préparé à l'aide d'un sel ammoniacal.

J'ai encore obtenu d'autres sels d'ammoniaque ; mais je n'en parlerai que lorsque je serai parvenu à préciser exactement les circonstances dans lesquelles ils se forment.

Je pense qu'il est inutile que j'insiste sur l'analogie qui existe entre la composition de ces sels et celle des silicates. Nous savons déjà qu'il existe au moins deux acides siliciques. Les trois éthers nous conduisent aussi à admettre l'existence de trois acides différents. Tous les tungstates, excepté les sels neutres, renferment de l'hydrogène ou de l'eau basique : ne doit-il pas en être de même pour la plupart des silicates?

Si nous employions les formules dualistiques, les paratungstates devraient se représenter par :



Je n'insiste pas sur ce sujet, qui me conduit à dire quelques mots sur les formules des ferro-, ferricyanures et sur les alminates. Il est inutile de rappeler les formules que l'on attribue à ces sels. Les cyanures pos-

sèdent des propriétés si différentes de celles des ferro-, ferricyanures, qu'il faut nécessairement admettre que ces sels n'appartiennent pas au même type. J'admets deux types :

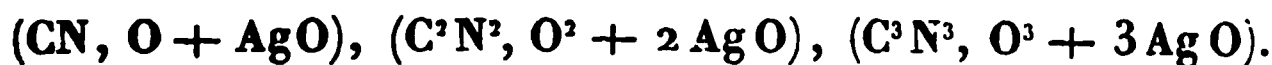
1°. Le type cyanure = CNR ;

2°. Le type paracyanure = $\text{C}^2\text{N}^2, \text{R}^2$.

Dans celui-ci, R^2 est constant; mais il représente la somme de divers nombres fractionnaires. Ainsi l'on a :

Acide ferrocyanhydrique	$\text{C}^2\text{N}^2, \text{F}^{\frac{2}{3}}\text{H}^{\frac{4}{3}}$;
Acide ferrocyanure de potasse	$\text{C}^2\text{N}^2, \text{F}^{\frac{2}{3}}\text{K}^{\frac{4}{3}} + 2\text{Aq}$;
Acide ferrocyanure de sodium	$\text{C}^2\text{N}^2, \text{F}^{\frac{2}{3}}\text{N}^{\frac{4}{3}} + 8\text{Aq}$;
Acide ferrocyanure de potasse et de ba- rium	$\text{C}^2\text{N}^2, \text{F}^{\frac{2}{3}}\text{K}^{\frac{1}{3}}\text{Ba}$;
Acide ferrocyanure de potasse et de ba- rium de ferrosium	$\text{C}^2\text{N}^2, \text{F}^{\frac{2}{3}}\text{K}^{\frac{1}{3}}\text{Fe}$;
Acide bleu de Prusse soluble	$\text{C}^2\text{N}^2, \text{F}^{\frac{2}{3}}\text{K}^{\frac{1}{3}}\text{f}$;
Acide bleu de Prusse ordinaire	$\text{C}^2\text{N}^2, \text{F}^{\frac{2}{3}}\text{f}^{\frac{4}{3}} + 2\text{Aq}$;
Acide ferricyanhydrique	$\text{C}^2\text{N}^2, \text{fH}$;
Acide ferricyanure de potasse	$\text{C}^2\text{N}^2, \text{fK}$;
Acide bleu de Turnbull	$\text{C}^2\text{N}^2, \text{fF}$;
Acide argentofulminique	$\text{C}^2\text{NX}, \text{AgH}$;
Acide fulminate de potasse	$\text{C}^2\text{NX}, \text{AgK}$;
Acide fulminate d'argent	$\text{C}^2\text{NX}, \text{AgAg}$.

On représente le cyanate, le fulminate et le cyanurate d'argent par les formules suivantes :



De telles formules ne nous permettent pas de concevoir pourquoi le terme moyen fulmine avec violence, tandis que les deux autres ne possèdent pas cette propriété.

On sait que les produits que l'on obtient par l'action de l'acide nitrique sur les matières organiques, et qui, comme la pyroxyline, les picrates, les nitrobenzoates, détonent

par le choc ou par la chaleur, renferment X^2 ou N^2O^4 . Or les fulminates s'obtiennent par l'acide nitrique et l'alcool : nous sommes donc conduit à admettre, avec M. Gerhardt, que, dans ces sels, l'oxygène y est à l'état de N^2O^4 . Nous voyons, de plus, que les fulminates qui appartiennent au même type que les paracyanures renferment, comme eux, une partie de la base sous un état qui ne permet pas d'en déceler la présence à l'aide des réactifs ordinaires.

~~~~~

## MÉMOIRE SUR LES AMIDES DE LA NAPHTALIDAME ;

PAR M. J. DELBOS.

---

On sait que les amides sont une classe particulière de corps qui se produisent par l'action réciproque de l'ammoniaque et de certaines substances organiques, action dans laquelle de l'hydrogène et de l'oxygène sont éliminés à l'état d'eau.

M. Gerhardt a prouvé que l'aniline peut donner des composés analogues aux amides qui se forment dans des circonstances analogues à celles dans lesquelles celles-ci prennent naissance.

L'aniline n'est pas le seul alcaloïde qui puisse se comporter comme l'ammoniaque en réagissant sur les substances organiques. La naphthalidame, en perdant de l'hydrogène, peut produire des composés qui se forment sous les mêmes influences que les amides et les anilides.

### *Action de la chaleur sur l'oxalate de naphthalidame.*

*Carbamide naphthalidamique*  $C^{21}H^{16}N^2O$  (1). — L'oxalate neutre de naphthalidame, soumis à la distillation sèche,

---

(1) notation de M. Gerhardt,

$H = 1 - O = 16 - C = 12.$

fond en perdant de l'eau de cristallisation. La décomposition commence presque en même temps ; la masse fondue entre en effervescence et laisse dégager de l'eau , de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique. Si l'on augmente la chaleur, il passe dans le récipient un mélange de naphthalidame et d'un nouveau corps , que j'appellerai *carbamide naphthalidamique*. Ce corps se condense principalement dans la cornue.

La masse jaunâtre distillée, bouillie longtemps avec de l'alcool, est ainsi privée de toute la naphthalidame dont elle était mélangée et laisse la carbamide naphthalidamique à l'état de pureté.

Il serait plus avantageux d'arrêter l'opération après le dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone , car une grande partie de la carbamide naphthalidamique se décompose par la distillation ; mais on n'obtiendrait ainsi qu'un produit impur, la carbamide commençant déjà à distiller avant que tout l'oxalate ait été décomposé.

La meilleure manière de préparer la carbamide naphthalidamique consiste à chauffer le bioxalate de naphthalidame, jusqu'à ce que la masse tout entière soit en fusion. La purification est la même que dans le premier cas.

La carbamide naphthalidamique se présente sous forme d'une masse légère, très-blanche, d'un aspect un peu soyeux, rougissant promptement à la lumière. Elle n'est pas volatile sans décomposition ; elle distille au-dessus de 300 degrés , en même temps qu'une portion se décompose en se charbonnant.

Elle est insoluble dans l'eau et extrêmement peu soluble dans l'alcool bouillant , qui la laisse déposer par le refroidissement , sous forme d'une poudre blanche composée de petites aiguilles microscopiques.

Une dissolution alcoolique de potasse ne fait que la dissoudre sans l'attaquer. L'eau la précipite de cette dissolution.

Les acides étendus sont sans action sur elle.

La formule que je lui assigne repose sur les analyses suivantes. La substance avait été préalablement desséchée dans une étuve à une température de 100 degrés.

I. 0<sup>gr</sup>,258 de matière ont donné 0,118 d'eau et 0,755 d'acide carbonique.

II. 0<sup>gr</sup>,260 de matière ont donné 0,125 d'eau.

III. 0<sup>gr</sup>,313 de matière provenant d'une autre préparation ont donné 0,138 d'eau et 0,925 d'acide carbonique.

IV. 0<sup>gr</sup>,463 de matière ont donné 0,206 d'eau et 1,372 d'acide carbonique.

Ces résultats correspondent, en centièmes, aux nombres suivants :

|                   | I.    | II.  | III.  | IV.   |
|-------------------|-------|------|-------|-------|
| Hydrogène . . .   | 5,08  | 5,00 | 4,89  | 4,94  |
| Carbone . . . . . | 79,42 | »    | 80,59 | 80,81 |

La formule



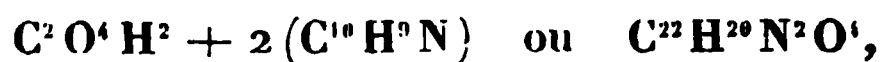
demande :

|                           |            |              |
|---------------------------|------------|--------------|
| C <sup>21</sup> . . . . . | 1575       | 80,76        |
| H <sup>16</sup> . . . . . | 100        | 5,13         |
| N <sup>2</sup> . . . . .  | 175        | 8,98         |
| O . . . . .               | 100        | 5,13         |
|                           | <hr/> 1950 | <hr/> 100,00 |

La formule de la carbamide naphthalidamique est donc



La formation de la carbamide naphthalidamique s'explique de la manière suivante : l'oxalate neutre de naphthalidame étant




---

(1) Dans toutes ces analyses, j'ai employé l'oxyde de cuivre très-chaud. et j'ai l'opération en faisant passer un courant d'air sec dans l'appareil. Ces faits expliquent la perte que présentent toutes mes analyses.

l'espèce précédente, elle est insoluble dans l'eau et l'alcool, et inattaquable comme elle par les acides dilués. Elle se décompose par la distillation, en se charbonnant ou en mettant de la naphthalidame en liberté.

Trois analyses ont donné les résultats suivants (la matière était parfaitement sèche) :

I. 0<sup>gr</sup>,357 de matière ont donné 0,154 d'eau et 1,025 d'acide carbonique.

II. 0<sup>gr</sup>,324 de matière ont donné 0,143 d'eau et 0,943 d'acide carbonique.

III. 0<sup>gr</sup>,425 de matière ont donné 0,300 de sulfate de baryte.

Ces nombres donnent, pour 100 :

|                     |       |       |
|---------------------|-------|-------|
| Hydrogène . . . . . | 4,54  | 4,63  |
| Carbone . . . . .   | 78,33 | 79,38 |
| Soufre . . . . .    | 9,69  | »     |

La formule



exigerait (1) :

|                           |            |              |
|---------------------------|------------|--------------|
| C <sup>21</sup> . . . . . | 1755       | 76,83        |
| H <sup>16</sup> . . . . . | 100        | 4,87         |
| N <sup>2</sup> . . . . .  | 175        | 8,54         |
| S . . . . .               | 200        | 9,76         |
|                           | <hr/> 2050 | <hr/> 100,00 |

La formule



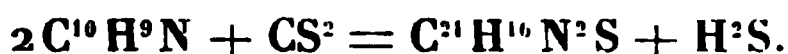
est confirmée par une réaction parfaitement claire. La carbamide sulfurée se transforme en carbamide normale, lorsqu'on la fait bouillir avec une solution alcoolique de potasse. En effet,




---

(1) L'excès de carbone trouvé résulte de l'acide sulfureux provenant de la combustion de la substance soumise à l'analyse. Le défaut de matière m'a empêché de corriger l'expérience avec du peroxyde de plomb.

La production de la carbamide sulfurée s'explique par l'équation suivante :



### *Conclusions.*

L'acide oxalique donne, par la distillation, de l'acide oxalique monohydraté, de l'acide formique, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'eau. Les oxalates neutres des alcalis organiques soumis à l'action de la chaleur donnent, soit des oxamides, soit des formiamides, soit des carbamides.

Si nous représentons l'ammoniaque + H par Am, l'aniline + H par An; et la naphthalidame + H par Np, le tableau suivant expliquera la formation de toutes les amides dérivées des oxalates neutres, en employant la notation de M. Laurent, dans laquelle le signe — indique la quantité d'hydrogène qu'il faudrait ajouter à l'état d'eau pour régénérer le sel ammoniacal, anilique ou naphthalidamique.

| <i>Acides bibasiques.</i>                                                   | <i>Acides monobasiques.</i>                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Genre oxalate . . . . . $\text{C}^2\text{O}^4\text{R}^2$ ;                  | Genre formiate . . . . . $\text{CO}^1\text{HR}$ ;              |
| Oxalate d'ammoniaque.. $\text{C}^2\text{O}^4\text{Am}^2$ ;                  | Formiate d'ammoniaque. $\text{CO}^1\text{HAm}$ ;               |
| Oxamide . . . . . $\text{C}^2\text{O}^2(\overline{\text{Am}}^2)^2$ ;        | Formiamide? . . . . . $\text{COH}\overline{\text{Am}}^2?$      |
| Oxanilide . . . . . $\text{C}^2\text{O}^2(\overline{\text{An}}^2)^2$ ;      | Formiamide anilique . . . $\text{COH}\overline{\text{An}}^2$ . |
| Genre carbonate . . . . . $\text{CO}^1\text{R}^2$ ;                         |                                                                |
| Carbonate d'ammoniaq. $\text{CO}^1\text{Am}^2$ ;                            |                                                                |
| Carbamide urée . . . . . $\text{C}^1\text{O}^2(\overline{\text{Am}}^2)^1$ ; |                                                                |
| Carbamide anilique . . . . $\text{CO}^2(\overline{\text{An}}^2)^2$ ;        |                                                                |
| Carbamide sulfurée . . . . $\text{CS}^2(\overline{\text{An}}^2)^2$ ;        |                                                                |
| Carbamide naphthalida-                                                      |                                                                |
| mique . . . . . $\text{CO}^2(\overline{\text{Np}}^2)^2$ ;                   |                                                                |
| Carbamide naphthalida-                                                      |                                                                |
| mique sulfurée . . . . . $\text{CS}^2(\overline{\text{Np}}^2)^2$ .          |                                                                |

Des combinaisons analogues s'obtiendront probablement avec tous les alcalis azotés et non oxydés (quinoléine, conine, nicotine, etc.).



J'ai aussi obtenu de nouvelles combinaisons avec la naphthalidame et d'autres réactifs, tels que les chlorides, les fluorides, etc. Leur description fera le sujet d'un travail particulier.



## NOUVEAU PROCÉDÉ DE TANNAGE DES CUIRS ;

PAR M. A. TURNBULL, D.-M.

On a le droit de s'étonner que l'art du tanneur ne se soit pas senti de l'impulsion que les progrès récents des sciences chimiques ont imprimée aux autres branches de l'industrie. En effet, dans les procédés actuellement en usage, le tannage est une opération lente et coûteuse ; plusieurs moyens ont, il est vrai, été proposés dans le but d'économiser le temps ; mais ce résultat n'a été obtenu qu'aux dépens de la qualité des cuirs.

Le tannage ayant pour but de convertir la peau en tannate de gélatine, plus les rapports de la gélatine et de l'acide tannique seront intimes, plus l'opération sera parfaite, et plus ses résultats seront satisfaisants. Or, dans les procédés actuellement en usage, il est un obstacle chimique et mécanique à la combinaison facile de l'acide tannique avec le tissu de la peau : cet obstacle, c'est la chaux déposée sur la trame organique pour en séparer les poils. La chaux, en effet, altère par ses propriétés corrosives le tissu de la peau, se combine avec lui, et, par sa tendance à s'unir à l'acide tannique pendant le tannage, diminue très-notablement la réaction chimique de l'acide sur le cuir.

Le sucre jouit de la propriété singulière de rendre la chaux soluble, propriété que j'utilise en plongeant le cuir imbibé de chaux dans une solution de sucre concentrée, avant de le soumettre à l'action du tannin.

F                      le cuir est ainsi privé de la présence de la

chaux, je le place en contact avec le liquide du tannage que je fais passer par endosmose et exosmose, à travers la trame de son tissu. Pour empêcher la formation de l'acide gallique, qui dissout la gélatine et altère les qualités du cuir, il suffit d'empêcher le contact du liquide tannant avec l'air atmosphérique.

L'économie obtenue par mon procédé est immense. Je vais en quelques mots en donner une idée.

Dans l'état actuel de l'art du tannage, 50 kilogrammes de peau à l'état frais ne fournissent que 22<sup>kil</sup>,500; or 25 kilogrammes de cuir tanné exigent 150 kilogrammes d'écorces de chêne, et l'opération dure dix-huit mois. Par ma méthode, quatorze jours suffisent; je n'emploie, pour le même poids de cuir, que 50 kilogrammes d'écorces de chêne, et j'obtiens, après l'opération, 30 kilogrammes de cuir tanné.

Tandis que, par la vieille méthode, le tanneur prépare *une seule peau*, je puis en préparer trente-neuf.

Le tannage du veau demande, par les procédés en usage, de cinq à six mois, et deux ou quatre jours me suffisent pour la même opération.

Enfin, si l'on veut seulement employer la première partie de mon procédé, c'est-à-dire la solution sucrée, destinée à empêcher le séjour de la chaux, sans se servir de l'endosmose pour le tannage, on réduit encore cette opération, pour le veau, de six mois à dix jours.

Les avantages du nouveau procédé de tannage sont les suivants :

1°. Augmentation d'un cinquième dans le poids du cuir; amélioration de sa qualité, l'action délétère de la chaux sur ses fibres étant neutralisée;

2°. Économie énorme sur le temps, et diminution très-considérable dans les frais.



## RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

Sur le mouvement des liquides de nature différente dans les tubes de très-petits diamètres ;

PAR M. LE D<sup>r</sup> POISEUILLE.

Un Mémoire inséré dans le tome IX des *Savants étrangers*, et dont le Rapport a paru dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome VII, 3<sup>e</sup> série (1), contient la formule d'écoulement de l'eau distillée en fonction de la pression, de la longueur du tube, de son diamètre et de la température. Nous avons considéré, dans une nouvelle communication faite à l'Académie des Sciences, le 9 janvier 1843, l'influence que pouvait avoir sur l'écoulement de l'eau distillée la présence de certaines substances; et nous avons reconnu que, si tel corps accélérât ou retardait l'écoulement dans des tubes inertes, des tubes de verre par exemple, il en était de même lorsqu'on leur substituait des tubes organisés, c'est-à-dire les capillaires des animaux vivants. Nous avons constaté que cette similitude tenait à ce que l'écoulement des liquides à travers les tubes s'effectuait dans un conduit à parois fluides, de telle sorte que le mouvement du liquide était indépendant de la nature des parois du tube.

Ces faits, vérifiés d'ailleurs par la Commission de médecine de l'Institut (séance annuelle du 10 mars 1845), nous ont conduit à multiplier le nombre des expériences dans le but de découvrir l'influence que pouvait avoir, sur la circulation capillaire de l'homme, l'introduction dans l'économie de certains médicaments; et aussi de rechercher, s'il y avait lieu, à quelle propriété physique ou chimique de la substance pouvait être attribué le retard ou l'accélération dont on était témoin. A ce dernier point de vue, nous avons dû expérimenter sur un grand nombre de corps qui n'ont point d'usage en médecine, mais dont le concours nous était indispensable pour éclairer le point qui nous occupait.

Déjà M. Girard, en 1817, après Dubuat, avait considéré l'influence de quelques substances sur l'écoulement de l'eau distillée; ces intéressantes expériences ont été faites à des températures de plus en plus élevées jusqu'à 100 degrés environ. Des expériences sur l'azotate de potasse il résulte ce fait remarquable, que ce sel qui,

---

(1) *Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très-petits diamètres*; Commissaires, MM. Arago, Babinet, Piobert, Reaumur; Académie des Sciences, séance du 26 décembre 1842.

à la température ordinaire, accélère d'autant plus l'écoulement de l'eau qu'il entre en plus grande quantité (page 81), le retarde, au contraire, pour des températures plus grandes ; et ce retard a lieu à un degré d'autant moins élevé, que la quantité en sel dissous dans l'eau est plus considérable. Ce résultat est indifférent au but que nous voulons atteindre dans nos expériences, dont les applications ne comportent que de très-petites proportions de sels unis à l'eau ou au sérum du sang, comme il arrive dans l'administration des médicaments, et non comme l'a fait M. Girard, qui a étudié l'écoulement exclusivement sur des dissolutions dans lesquelles le sel entraît à la dose de *un quart*, de *un tiers* et même de *un demi*. En effet, nous avons répété, pour des températures supérieures à la température ordinaire, et particulièrement à celle de 40 degrés, qui est environ celle du corps de l'homme, nos expériences sur l'azotate de potasse, en faisant entrer le sel dans nos dissolutions, dans les rapports de 1 : 50 ou de 1 : 10 ; proportions qui sont énormes, eu égard aux doses qui sont administrées comme médicaments, mais qui sont bien éloignées de celles sur lesquelles avait expérimenté M. Girard ; et nous avons reconnu que l'azotate de potasse donnait, comme à la température ordinaire, un accroissement de vitesse d'autant plus grand, que la quantité de sel était plus considérable (page 82). Mais lorsque le sel est entré dans les dissolutions dans le rapport de 1 : 4, et, à plus forte raison, de 1 : 2, l'écoulement est devenu plus lent.

Les expériences analogues, faites avec l'iodure de potassium, sel qui active aussi l'écoulement, nous ont démontré qu'aux températures de 30 et 40 degrés, la vitesse de l'écoulement croît avec la quantité de sel, même quand le sel est uni à l'eau dans le rapport de 1 : 2 ; ce n'est qu'aux températures de 50 à 60 degrés, pour ces doses aussi considérables de sel, que l'écoulement est devenu sensiblement plus lent (page 79).

D'ailleurs, sur les animaux vivants, et par conséquent à la température de 40 degrés, l'azotate de potasse et l'iodure de potassium, introduits dans le système sanguin, facilitent le passage du sang à travers les vaisseaux capillaires, comme nous l'indiquerons bientôt.

Ces observations nous ont permis de ne faire nos expériences qu'à une température qui n'a pas dépassé 12 à 15 degrés, tout en n'unissant les sels à l'eau distillée que dans de très-faibles proportions comparables aux doses médicamenteuses. Si, pour certains sels, nous avons été à des proportions qui rappellent celles de M. Girard, c'était seulement dans le but de vérifier si les résultats que nous avons obtenus se soutenaient pour des doses de plus en plus considérables.

L'appareil dont nous avons fait usage est celui qui a servi à nos

recherches expérimentales sur l'écoulement de l'eau distillée , et que nous venons de rappeler ; sa construction permet d'avoir le temps d'une expérience à moins d'une seconde près : la planche qui le représente et sa description se trouvent à la fin de ce Mémoire.

Nous avons toujours comparé les résultats obtenus à celui donné par l'écoulement de l'eau distillée à la même température : ainsi, quand nous dirons que telle substance active ou retarde l'écoulement, il sera entendu que cette substance est unie , en diverses proportions, à l'eau , et qu'on a comparé l'écoulement de ce nouveau liquide à celui de l'eau distillée à la même température, toute autre circonstance étant égale d'ailleurs.

Nous avons agi sur un grand nombre de sels , et , pour déterminer la part que pouvaient avoir les acides et les bases , nous avons procédé séparément sur les acides et les bases en particulier ; ensuite nous avons pris différentes substances non moins importantes, employées en médecine et dans nos usages domestiques.

Comme la diversité des résultats observés pour les substances salines semble venir plutôt des acides que des bases , d'après les différences présentées dans les écoulements respectifs des premiers corps , nous avons préféré classer ces expériences , en prenant les sels de même acide et variant les bases. Ainsi nous avons constaté que , de deux acides unis à la même base , celui qui retardait moins l'écoulement donnait généralement lieu à un sel qui, aussi , rendait le mouvement de l'eau distillée moins lent. A la vérité, deux bases unies au même acide , celui des deux sels qui , dissous dans l'eau , coulait plus vite que l'autre , avait pour base celle qui , unie à l'eau , rendait l'écoulement moins lent. Mais le rôle de l'acide nous a paru dominer celui de la base , en ce que , toutes les bases retardant l'écoulement, tel acide qui ne modifiait en aucune manière l'écoulement de l'eau distillée, déterminait à l'état de certain sel un écoulement plus accéléré que l'eau distillée seule.

Nous allons commencer par ces derniers sels , en leur faisant succéder ceux qui retardent de plus en plus l'écoulement.

Les tubes sur lesquels on a opéré ont été distingués par B, C, D, etc., etc. ; on a indiqué leurs dimensions , la capacité de l'ampoule correspondante , ainsi que la pression en eau distillée , qui a été ramenée à celle de 1000 millimètres pour le plus grand nombre des expériences , en s'appuyant sur la loi des pressions.

Dans toutes les expériences , les nombres qui indiquent les rapports dans chaque tableau représentent le poids de la substance et celui de l'eau distillée à laquelle elle est unie. Le temps de chaque expérience est exprimé en secondes.

Le même sel, introduit à la dose de quelques grammes dans le système sanguin d'un cheval vivant, accélère aussi la circulation du sang à travers les vaisseaux capillaires. Serait-ce à cette propriété de faciliter la circulation capillaire, qu'on devrait les bons effets de l'emploi de ce sel dans certaines affections de l'économie animale, les maladies scrofuleuses? Toujours est-il que cette propriété, parfaitement établie, ne saurait être négligée dans l'étude de l'action thérapeutique de cette substance, quand il est constaté, d'autre part, que le froid, qui rend moins facile le passage du sang dans les capillaires, aggrave ces mêmes affections.

*Écoulement de diverses dissolutions d'iodure de sodium, comparé à celui de l'eau distillée.*

Même tube B; même pression  $P = 1000$  millimètres; et même température  $T = 11^{\circ},6$  centigrades.

| <i>Liquides écoulés.</i>     | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....           | 569,5 (1)                         |
| Iodure : eau :: 2 : 500...   | 569,6                             |
| Iodure : eau :: 10 : 500 ..  | 569,8                             |
| Iodure : eau :: 50 : 500...  | 570,0                             |
| Iodure : eau :: 100 : 500... | 577,1                             |

L'iodure de sodium retarde peu l'écoulement; ce n'est qu'à des doses considérables que cette propriété est tout à fait évidente.

Ainsi le potassium et le sodium, unis à l'iode, donnent des résultats tout à fait différents; cela tiendrait-il, en effet, à ce que la

à la température de l'expérience, pendant au moins un quart d'heure avant de procéder à l'écoulement, afin que le liquide qui doit s'écouler soit bien à la température indiquée; du reste, le flacon qui contient le liquido au moment où l'on charge l'ampoule, est lui-même à une température voisine de celle à laquelle on doit opérer.

(1) Quoique l'expérience faite avec l'eau distillée ait eu lieu dans les mêmes circonstances et avec le même tube que celle rapportée précédemment, on trouve une différence de 1 seconde environ, entre les temps de l'écoulement; cela provient de ce que les deux expériences ont été faites à un mois de distance l'une de l'autre: dans cet intervalle, les changements de température modifient la capacité de l'ampoule, de telle sorte que jamais le volume de l'ampoule n'est récupéré, quoique la température redevienne ce qu'elle était auparavant. Aussi avons-nous eu le soin, à chaque série d'expérience, de nouveau la durée de l'écoulement de l'eau distillée, à la même température.

soude retarde l'écoulement beaucoup plus que la potasse, comme on en sera bientôt témoin?

*Écoulement de dissolutions d'iodure de fer et d'eau saturée d'iode, comparé à celui de l'eau distillée.*

Même tube B; même pression  $P = 1\,000$  millimètres; même température  $T = 11^{\circ},6$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>           | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                 | 568",3                            |
| Eau distillée saturée d'iode.....  | 568,7                             |
| Iodure de fer : eau :: 10 : 500?.. | 568,2                             |
| Iodure de fer : eau :: 50 : 500?.. | 568,5                             |

L'eau distillée saturée d'iode, et l'iodure de fer dissous en proportions diverses, ne paraissent pas modifier l'écoulement de l'eau.

*Écoulement de diverses dissolutions de bromure de potassium, comparé à celui de l'eau distillée.*

Même tube B; même pression  $P = 1\,000$  millimètres; et même température  $T = 11^{\circ},6$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>     | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....           | 568",3                            |
| Bromure : eau :: 2 : 500...  | 565,8                             |
| Bromure : eau :: 10 : 500... | 560,0                             |
| Bromure : eau :: 50 : 500... | 537,6                             |

Comme l'iodure de potassium, le bromure de potassium active l'écoulement, mais avec un peu moins d'intensité; aussi a-t-il été substitué avec succès à l'iodure par M. Magendie, dans le traitement des affections strumeuses.

On verra bientôt que les acides bromhydrique et iodhydrique ne semblent pas modifier l'écoulement de l'eau distillée.

*Écoulement de diverses dissolutions d'azotate de potasse, comparé à celui de l'eau distillée.*

Même tube B; pression  $P = 1\,000$  millimètres; température de l'écoulement  $T = 11^{\circ},2$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>               | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|----------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                     | 575",8                            |
| Azotate de potasse : eau :: 0,5 : 500. | 574,5                             |
| Azotate de potasse : eau :: 1 : 500.   | 573,5                             |
| Azotate de potasse : eau :: 2 : 500.   | 571,4                             |
| Azotate de potasse : eau :: 5 : 500.   | 564,5                             |
| Azotate de potasse : eau :: 50 : 500.  | 541,2                             |
| Azotate de potasse : eau :: 100 : 500. | 533,3                             |

L'azotate de potasse, comme les iodure et bromure de potassium, active d'autant plus l'écoulement, que la quantité de sel qui entre dans la dissolution est plus grande. Néanmoins on peut remarquer que l'écoulement est, toutes choses égales d'ailleurs, plus vite avec l'iodure de potassium qu'avec l'azotate de potasse, et plus rapide avec ce dernier sel qu'avec le bromure.

L'acide azotique, comme les acides iodhydrique et bromhydrique, ne retarde pas l'écoulement de l'eau distillée.

Aux températures de 30 et 40 degrés, l'accélération produite par l'azotate de potasse se manifeste toujours. Mais pour des doses très-considérables, et tout à fait étrangères à celles usitées dans l'administration des médicaments, à 40 degrés, l'écoulement devient sensiblement plus lent, ainsi que le démontre le tableau suivant :

*Écoulement de diverses dissolutions d'azotate de potasse à des températures supérieures à la température ordinaire.*

Même tube B; même pression  $P = 1\ 000$  millimètres.

| TEMPÉRA-<br>TURES, | TEMPS<br>de l'écoule-<br>ment<br>de l'eau<br>distillé. | TEMPS<br>de l'écoulement de<br>la solution<br>sel : eau :: 10 : 500 | TEMPS<br>de l'écoulement de<br>la solution<br>sel : eau :: 50 : 500. | TEMPS<br>de l'écoulement de<br>la solution<br>sel : eau :: 125 : 500. | TEMPS<br>de l'écoulement<br>la solution<br>sel : eau :: 250 : 500. |
|--------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 30°. . .           | 366",5                                                 | 359",6                                                              | 356",1                                                               | 363",0                                                                | "                                                                  |
| 40°. . .           | 301",3                                                 | 298",3                                                              | 298",1                                                               | 308",2                                                                | 335",5                                                             |

(\*) A la température de 30 degrés, l'eau ne peut dissoudre la moitié de son poids d'azotate de potasse.

L'azotate de potasse, introduit dans le système circulatoire, active le passage du sang à travers les capillaires, ainsi que nous nous en sommes assuré directement sur le cheval vivant. Serait-ce à cette propriété qu'il devrait d'être considéré comme diurétique? Le *chiendent*, qui jouit de la même propriété, contient aussi une certaine quantité d'azotate de potasse.

Nous n'avons pas fait un aussi grand nombre d'expériences sur les autres azotates dont il va être question que pour les sels précédents, attendu qu'une expérience constatant le retard ou la vitesse d'écoulement, ce résultat se maintenait en ajoutant à l'eau distillée une plus grande quantité de sel pour la température à laquelle nous avons opéré. Nous ne rapporterons donc ici que deux expériences faites sur chaque sel, et qui se suivent immédiatement.



*Écoulement de dissolutions d'azotates, comparé à celui de l'eau distillée.*

Même tube B; même pression  $P = 1000$  millimètres; température du récipient  $T = 11^{\circ},2$ .

| <i>Liquides écoulés.</i> |                      | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|--------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....       |                      | 575,"8                            |
| Azotate de potasse       | : eau :: 5 : 500...  | 564,5                             |
| Azotate de potasse       | : eau :: 50 : 500... | 541,2                             |
| Azotate d'ammoniaque     | : eau :: 5 : 500...  | 569,4                             |
| Azotate d'ammoniaque     | : eau :: 50 : 500... | 531,1                             |
| Azotate de soude         | : eau :: 5 : 500...  | 575,9                             |
| Azotate de soude         | : eau :: 50 : 500... | 592,4                             |
| Azotate de plomb         | : eau :: 5 : 500...  | 577,8                             |
| Azotate de plomb         | : eau :: 20 : 500... | 582,9                             |
| Azotate de strontiane    | : eau :: 5 : 500...  | 578,8                             |
| Azotate de strontiane    | : eau :: 20 : 500... | 586,7                             |
| Azotate de chaux         | : eau :: 5 : 500...  | 581,2                             |
| Azotate de chaux         | : eau :: 50 : 500... | 623,6                             |
| Azotate de magnésie      | : eau :: 5 : 500...  | 583,2                             |
| Azotate de magnésie      | : eau :: 50 : 500... | 641,7                             |

L'azotate d'ammoniaque accélère l'écoulement; et, pour une dose plus considérable, l'accélération devient plus grande que celle que nous a présentée l'azotate de potasse. Cette accélération par l'azotate d'ammoniaque peut être comparée à celles des iodure et bromure de potassium, si même elle ne les surpasse pas.

L'azotate de soude retarde l'écoulement pour une proportion de sel :: 50 : 500; il est remarquable que ce sel, dissous dans l'eau dans le rapport de 5 : 500, donne un liquide qui coule aussi vite que l'eau distillée.

Quant aux autres azotates, leur présence retarde l'écoulement, et d'autant plus, que la quantité de sel est plus considérable. L'azotate de magnésie est, de tous ces sels, celui qui le rend plus lent.

L'azotate d'argent, dissous dans l'eau distillée, même en proportions diverses, ne change en rien l'écoulement, ainsi qu'on le voit par les expériences suivantes :

*Écoulement de dissolutions d'azotate d'argent, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube C; longueur  $l = 37$  millimèt.; diamètre  $D = 0^{\text{mm}},19495$ ; capacité de l'ampoule  $C = 8^{\text{cc}},1$ ; pression  $P = 1370^{\text{mm}},8$ ; température  $T = 14^{\circ},2$  centigrades.

| <i>Liquides écoulés.</i>              | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                    | 741",5                            |
| Azotate d'argent : eau :: 5 : 500...  | 740,9                             |
| Azotate d'argent : eau :: 50 : 500... | 741,0.                            |

C'est un rare exemple d'un sel qui, très-soluble et uni isolément à l'eau distillée, ne paraît pas en modifier l'écoulement.

Nous verrons bientôt, dans l'étude des eaux minérales, quelques liquides qui offrent la même propriété.

*Écoulement de dissolutions de chlorhydrates, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B ; pression  $P = 1\,000$  millimètres ; température de l'écoulement  $T = 11^{\circ},9$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>                       | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                             | 565",0                            |
| Chlorure de potassium : eau :: 5 : 500...      | 560,8                             |
| Chlorure de potassium : eau :: 50 : 500...     | 544,8                             |
| Chlorhydrate d'ammoniaque : eau :: 5 : 500...  | 560,9                             |
| Chlorhydrate d'ammoniaque : eau :: 10 : 500... | 556,5                             |
| Chlorhydrate d'ammoniaque : eau :: 50 : 500... | 535,8                             |
| Chlorure de sodium : eau :: 5 : 500...         | 569,4                             |
| Chlorure de sodium : eau :: 50 : 500...        | 640,3                             |
| Chlorure de calcium : eau :: 5 : 500...        | 571,2                             |
| Chlorure de calcium : eau :: 50 : 500...       | 620,7                             |
| Chlorure de magnésium : eau :: 5 : 500...      | 574,9                             |
| Chlorure de magnésium : eau :: 50 : 500...     | 646,8                             |

Les chlorhydrates de potasse et d'ammoniaque accélèrent donc l'écoulement ; aussi leur présence dans le torrent circulatoire facilite le mouvement du sang à travers les capillaires, ainsi qu'il résulte d'expériences faites sur le cheval vivant.

Les autres chlorures, au contraire, retardent l'écoulement ; le chlorure de sodium, introduit par l'une des jugulaires d'un cheval vivant, retarde aussi le cours du sang d'une jugulaire à l'autre en passant par les capillaires intermédiaires.

*Écoulement de diverses dissolutions de deutochlorure de mercure, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B ; pression  $P = 865^{\text{mm}},1$  ; température  $T = 14^{\circ},5$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>               | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|----------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                     | 608",5                            |
| Solution saturée de deutochlorure..... | 607,8                             |
| on saturée : eau :: 50 : 500...        | 608,1                             |
| urée : eau :: 100 : 500...             | 607,9                             |

Le deutochlorure de mercure paraît, comme l'azotate d'argent, ne point modifier l'écoulement de l'eau distillée.

*Écoulement de dissolutions de chlorhydrates de morphine et de strychnine, comparé à celui de l'eau distillée.*

Même tube B; pression  $P = 1\,000$  millimètres; température  $T = 11^{\circ},2$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>                       | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                             | 575",8                            |
| Chlorhydrate de morphine : eau :: 6,25 : 500.. | 589,8                             |
| Chlorhydrate de strychnine : eau :: 7 : 500..  | 590,0                             |

Les chlorhydrates de morphine et de strychnine retardent, comme on le voit, l'écoulement. Or ici, les doses de sels que nous avons employées sont très-considérables, si on les compare à celles auxquelles on administre ces substances en thérapeutique; mais, comme à ces doses très-minimes ces médicaments ont une action très-énergique sur l'économie, nous sommes conduit à penser que les effets si prononcés dont on est témoin ne tiennent pas à une modification de la circulation capillaire, mais à une action spéciale sur la fibre musculaire, sur le système nerveux, analogue à celle que nous avons signalée dans notre communication à l'Institut, le 11 novembre 1844.

Nous ferons les mêmes remarques à l'endroit du deutochlorure de mercure étudié précédemment, et des cyanures de potassium et de mercure que nous allons considérer. Ces poisons sont très-énergiques, et ils ne modifient que faiblement le mouvement, soit de l'eau, soit du sérum du sang, à des doses très-considérables comparativement à celle pour laquelle leur action toxique sur l'économie est très-prononcée.

*Écoulement de dissolutions dans l'eau et le sérum de divers cyanures, comparé à celui de l'eau distillée et du sérum.*

Tube B; pression  $P = 1\,000$  millimèt. ; température  $T = 12^{\circ},7$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>                 | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|------------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                       | 554",0                            |
| Cyanure de potassium : eau :: 5 : 500.   | 551,6                             |
| Cyanure de potassium : eau :: 20 : 500.  | 548,8                             |
| Cyanure de mercure : eau :: 5 : 500.     | 558,4                             |
| Cyanure de mercure : eau :: 20 : 500.    | 564,3                             |
| Sérum du sang.....                       | 1014,5                            |
| Cyanure de potassium : sérum :: 5 : 500. | 998,7                             |
| Cyanure de mercure : sérum :: 5 : 500.   | 1025,3                            |

*Écoulement de dissolutions de sulfates, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 1\ 000$  millimèt.; température  $T = 11^{\circ},2$ .

| <i>Liquides écoulés.</i> |          |             |  | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|--------------------------|----------|-------------|--|-----------------------------------|
| Eau distillée.....       |          |             |  | 575,"8                            |
| Sulfate de potasse       | : eau :: | 5 : 500.    |  | 578,9                             |
| Sulfate de potasse       | : eau :: | 20 : 500.   |  | 592,1                             |
| Sulfate d'ammoniaque     | : eau :: | 5 : 500.    |  | 582,0                             |
| Sulfate d'ammoniaque     | : eau :: | 20 : 500.   |  | 598,9                             |
| Sulfate de soude         | : eau :: | 5 : 500.    |  | 590,3                             |
| Sulfate de soude         | : eau :: | 20 : 500.   |  | 606,1                             |
| Sulfate de magnésie      | : eau :: | 5 : 500.    |  | 590,5                             |
| Sulfate de magnésie      | : eau :: | 20 : 500.   |  | 630,1                             |
| Alun                     | : eau :: | 5 : 500.    |  | 592,4                             |
| Alun                     | : eau :: | 20 : 500.   |  | 632,4                             |
| Sulfate de zinc          | : eau :: | 10 : 500.   |  | 595,6                             |
| Protosulfate de fer      | : eau :: | 10 : 500.   |  | 609,5                             |
| Sulfate de morphine      | : eau :: | 6,25 : 500. |  | 590,3                             |

Tous les sulfates, même ceux de potasse et d'ammoniaque, rendent l'écoulement moins vite; nous verrons bientôt que l'acide sulfurique est un des acides qui retardent le plus l'écoulement de l'eau distillée.

Le sulfate de magnésie, expérimenté sur le cheval vivant, a aussi rendu moins facile le passage du sang dans les vaisseaux capillaires.

*Écoulement de dissolutions de phosphates, comparé à celui de l'eau distillée.*

Même tube B; même pression  $P = 1\ 000$  millimètres; même température  $T = 11^{\circ},2$ .

| <i>Liquides écoulés.</i> |          |              |  | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|--------------------------|----------|--------------|--|-----------------------------------|
| Eau distillée.....       |          |              |  | 575,"8                            |
| Phosphate de potasse     | : eau :: | 5 : 500....  |  | 583,4                             |
| Phosphate de potasse     | : eau :: | 20 : 500.... |  | 602,7                             |
| Phosphate de soude       | : eau :: | 5 : 500....  |  | 588,6                             |
| Phosphate de soude       | : eau :: | 20 : 500.... |  | 622,8                             |
| Phosphate d'ammoniaque   | : eau :: | 5 : 500....  |  | 590,2                             |
| l'ammoniaque             | : eau :: | 20 : 500.... |  | 626,2                             |

Tous ces phosphates déterminent un retard dans l'écoulement:

mais, contrairement à ce que nous avons vu jusqu'à présent pour les sels d'ammoniaque et de soude, la solution de phosphate de soude coule plus vite que celle de phosphate d'ammoniaque.

*Écoulement de dissolutions d'arséniates, comparé à celui de l'eau distillée.*

Même tube B; même pression  $P = 1\,000$  millimètres; et même température  $T = 11^{\circ},2$ .

| <i>Liquides-écoulés.</i>                  | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|-------------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                        | 575",6                            |
| Arséniate de potasse : eau :: 5 : 500...  | 583,3                             |
| Arséniate de potasse : eau :: 10 : 500... | 590,8                             |
| Arséniate de soude : eau :: 5 : 500...    | 588,0                             |
| Arséniate de soude : eau :: 20 : 500...   | 617,3                             |

Les arséniates, comme les sulfates et les phosphates, déterminent un retard dans l'écoulement.

*Écoulement de dissolutions de bicarbonates et de carbonates, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 1\,000$  millimèt. ; température  $T = 11^{\circ},2$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>                   | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|--------------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                         | 575",6                            |
| Bicarbonate d'ammoniaque : eau :: 5 : 500. | 580,6                             |
| Bicarbonate de potasse : eau :: 5 : 500.   | 580,4                             |
| Bicarbonate de soude : eau :: 5 : 500.     | 589,8                             |
| Carbonate d'ammoniaque : eau :: 5 : 500.   | 583,8                             |
| Carbonate d'ammoniaque : eau :: 20 : 500.  | 602,9                             |
| Carbonate de potasse : eau :: 5 : 500.     | 588,3                             |
| Carbonate de potasse : eau :: 20 : 500.    | 617,0                             |
| Carbonate de soude : eau :: 5 : 500.       | 592,5                             |
| Carbonate de soude : eau :: 20 : 500.      | 622,7                             |

Les bicarbonates et carbonates rendent l'écoulement plus lent, les derniers plus que les premiers; bientôt nous verrons quelle est l'influence de l'acide carbonique dissous dans l'eau. En opposition avec ce qui a été constaté jusqu'ici, deux sels à base d'ammoniaque donnent un écoulement plus vite que ceux à base de potasse et de soude à plus forte raison: ce sont les bicarbonate et carbonate d'ammoniaque.

*Écoulement de dissolutions d'oxalates, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 1\,000$  millimèt.; température  $T = 11^{\circ},8$  centigrades.

| <i>Liquides écoulés.</i>                | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|-----------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                      | 566",2                            |
| Oxalate de potasse : eau :: 5 : 500.    | 571,1                             |
| Oxalate de potasse : eau :: 50 : 500.   | 620,1                             |
| Oxalate d'ammoniaque : eau :: 5 : 500.  | 574,2                             |
| Oxalate d'ammoniaque : eau :: 20 : 500. | 596,6                             |
| Oxalate de soude : eau :: 5 : 500.      | 578,4                             |
| Bioxalate de potasse : eau :: 5 : 500.  | 573,4                             |

Ces sels retardent l'écoulement, et le bioxalate de potasse plus que l'oxalate de la même base.

*Écoulement de dissolutions d'acétate de plomb cristallisé, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 858$  millimètres; température du récipient  $T = 14^{\circ},1$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>                | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|-----------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                      | 620",0                            |
| Acétate de plomb : eau :: 5 : 500.....  | 633,1                             |
| Acétate de plomb : eau :: 20 : 500..... | 653,5                             |

Cet acétate retarde l'écoulement de l'eau distillée.

*Écoulement d'une dissolution d'acétate d'ammoniaque, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube D; longueur  $l = 105$  millimèt.; diamètre  $D = 0^{\text{mm}},17$ ; capacité de l'ampoule  $C = 29^{\text{c}},3$ ; pression en mercure  $P = 147$  millimètres; température  $T = 12^{\circ},77$  centigrades.

| <i>Liquides écoulés.</i>                | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|-----------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                      | 123' 38"                          |
| Acétate d'ammoniaque : eau :: 10 : 500. | 122' 25"                          |

L'acétate d'ammoniaque, contrairement à l'acétate de plomb, active l'écoulement de l'eau distillée; 25 grammes d'acétate d'ammoniaque baumé, introduits dans le torrent circu-

latoire d'un cheval vivant, favorisent aussi le passage du sang à travers les vaisseaux capillaires. (Expériences faites devant la Commission.)

*Écoulement d'une dissolution de citrate de fer, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 1\ 000$  millimèt.; température  $T = 11^{\circ},4$  centigrades.

| <i>Liquides écoulés.</i>            | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|-------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                  | 571",1                            |
| Citrate de fer : eau :: 10 : 500... | 595,3                             |

*Écoulement de dissolutions d'émétique, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 1\ 000$  millimètres; température du récipient  $T = 11^{\circ},2$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>        | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....              | 575",8                            |
| Émétique : eau :: 5 : 500.....  | 581,2                             |
| Émétique : eau :: 20 : 500..... | 594,7                             |

L'émétique, comme le citrate de fer, rend donc l'écoulement plus lent.

Résumons, en quelques mots, toutes les expériences qui viennent d'être faites sur les substances salines.

Les sels qui favorisent l'écoulement sont :

Les iodure et bromure de potassium, les azotates de potasse et d'ammoniaque, les chlorhydrates d'ammoniaque et de potasse, le cyanure de potassium et l'acétate d'ammoniaque.

Tous ces sels, à des doses qui ne seraient pas toxiques, bien entendu, faciliteraient le passage du sang dans les vaisseaux capillaires, en supposant toutefois que la constitution du sang restât la même. Nous l'avons vérifié directement sur le cheval vivant pour l'iodure de potassium, l'azotate de potasse, les chlorhydrate et acétate d'ammoniaque.

Les sels qui ne paraissent pas modifier l'écoulement sont :

Les iodures de sodium et de fer, l'azotate d'argent et le deutochlorure de mercure.

Les sels qui retardent l'écoulement, beaucoup plus nombreux que les précédents, sont :

Les azotates de soude, de plomb, de strontiane, de chaux et

de magnésie; les chlorures de sodium, de calcium, de magnésium; les chlorhydrates de morphine et de strychnine; le cyanure de mercure; les sulfates de potasse, d'ammoniaque, de soude, de magnésie, de zinc, de fer, de morphine et l'alun; les phosphates de potasse, de soude et d'ammoniaque; les arsénates de potasse et de soude; les bicarbonates et carbonates d'ammoniaque de potasse et de soude; les oxalates des mêmes bases, le bioxalate de potasse; l'acétate de plomb; le citrate de fer; l'émétique.

Ces sels, à des doses non toxiques, retarderaient la circulation capillaire, ainsi que nous l'avons vu directement sur le cheval vivant, pour le chlorure de sodium et le sulfate de magnésie.

Puisqu'il est rigoureusement démontré que, des substances introduites dans le système circulatoire, les unes favorisent le passage du sang à travers les capillaires, les autres y rendent le cours plus difficile, les phénomènes qu'on observera dans ces circonstances en seront, sinon une conséquence immédiate, du moins se lieront à cette modification de la circulation capillaire. Ainsi, si dans le premier cas le pouls devient plus vite et en même temps plus dépressible, plus mou, et, dans le second cas, plus vite, mais plus fort, on n'aura plus à invoquer, comme on le fait si souvent, nous pourrions dire constamment, l'influence nerveuse, pour chercher à expliquer ces deux états si différents du pouls dans l'administration de ces deux sortes de médicaments; langage qui, d'ailleurs, n'explique absolument rien. Si, au contraire, sous l'influence de tel médicament qui modifie la circulation capillaire, le pouls conserve son rythme normal, nous saurons que les organes reçoivent la même quantité de sang, mais que son cours y est plus ou moins facile; et, dans ces circonstances, nous pourrions interpréter avec connaissance de cause, toutes choses égales d'ailleurs, les phénomènes dont on sera témoin.

Mais ce n'est pas ici le lieu de nous entretenir des corollaires qui peuvent naître de l'idée exacte, précise, de la manière dont se comportent les médicaments au sein de nos tissus. Nous ne nous sommes laissé aller à ces courtes réflexions, que dans le but de faire voir tout l'intérêt qui se rattache à ces recherches dans leur application à l'économie animale, et pour faire comprendre que ce vrai protégé, la force vitale, qui se prête si merveilleusement, au dire des thérapeutistes, à l'interprétation de l'action toute mystérieuse des médicaments sur l'organisme vivant, n'a pas besoin d'être incessamment invoquée.



## § II. — INFLUENCE DES BASES SUR L'ÉCOULEMENT.

*Écoulement de dissolutions de potasse, de soude et d'ammoniaque, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 1\,000$  millimèt. ; température  $T = 11^{\circ},9$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>    |                    | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|-----------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée               | .....              | 564",7                            |
| Potasse solide              | : eau :: 10 : 500. | 579,4                             |
| Soude solide                | : eau :: 10 : 500. | 611,4                             |
| Ammoniaque concentrée       | : eau :: 50 : 500. | 628,7                             |
| Ammoniaque concentrée seule | .....              | 725,4                             |

La soude dissoute dans l'eau, à la même dose que la potasse, donne donc un liquide qui retarde beaucoup plus l'écoulement que la dissolution de potasse ; et l'ammoniaque, soit concentrée, soit étendue d'eau, coule plus lentement que l'eau distillée. Nous avons vu que les sels à base de soude donnaient lieu à un écoulement moins vite que ceux à base potassique, et le plus souvent aussi que ceux à base d'ammoniaque.

Quant aux autres bases solubles, comme la chaux et la strontiane, nous n'avons pu expérimenter sur leurs solutions ; car, exposées à l'air, elles en absorbent l'acide carbonique : de là des carbonates insolubles qui, se précipitant, bouchent les tubes, et s'opposent à un libre écoulement du liquide.

## § III. — INFLUENCE DES ACIDES SUR L'ÉCOULEMENT.

Nous avons vu les bases retarder l'écoulement ; quant aux acides, comme les sels, le plus grand nombre rend l'écoulement moins facile, quelques-uns ne le modifient pas, quelques autres paraissent l'activer sensiblement.

*Écoulement des acides iodhydrique et azotique, unis à diverses proportions d'eau, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 1\,000$  millimèt. ; température  $T = 11^{\circ},2$  centigrades.

| <i>Liquides écoulés.</i> |                      | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|--------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée            | .....                | 574",9                            |
| Acide iodhydrique        | : eau :: 5 : 500...  | 575,0                             |
| Acide iodhydrique        | : eau :: 20 : 500... | 574,5                             |
| Acide azotique           | : eau :: 5 : 500...  | 573,9                             |
| Acide azotique           | : eau :: 16 : 500... | 574,6                             |
| Acide azotique           | : eau :: 41 : 500... | 573,3                             |

Ainsi ces deux acides ne modifient en aucune manière l'écoulement de l'eau, bien qu'ils soient employés en quantité considérable. Remarquons que les sels de potasse provenant de ces acides sont ceux qui ont présenté l'écoulement le plus vite.

Cette absence d'influence de l'acide iodhydrique sur l'écoulement nous a conduit à rechercher s'il en était de même de l'acide iodique; les expériences suivantes démontrent le contraire.

*Écoulement de l'acide iodique uni à diverses proportions d'eau, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 1\,000$  millimèt.; température  $T = 11^{\circ},8$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>                  | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|-------------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                        | 566",2                            |
| Acide iodique solide : eau :: 5 : 500...  | 570,1                             |
| Acide iodique solide : eau :: 17 : 500... | 578,5                             |

Quoique ce paragraphe ait pour objet de rechercher le rôle que peuvent avoir dans l'écoulement les acides dont les sels ont été étudiés précédemment, néanmoins nous n'avons pu nous empêcher de considérer quelques autres acides qui ont sur l'économie animale une action très-énergique, tels que les acides cyanhydrique et sulfhydrique; on pourra conclure, en effet, de cette étude, que les phénomènes si remarquables qu'ils offrent sur le vivant ne sauraient être attribués, en aucune manière, aux modifications qu'ils apportent dans la circulation capillaire.

*Écoulement de l'acide cyanhydrique au quart, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube E; longueur  $l = 27$  millimèt.; diamètre  $D = 0^{\text{mm}},1316$ ; pression en mercure  $P = 148$  millimèt.; température  $T = 10$  degrés centigrades.

| <i>Liquides écoulés.</i>         | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....               | 499"                              |
| Acide cyanhydrique au quart..... | 489                               |

Pour nous assurer de la bonté de l'acide, on en a mis une seule goutte sur la langue d'un cochon d'Inde, et l'animal est mort en quelques minutes; il est donc impossible d'attribuer les effets si instantanés qui suivent l'administration de cette substance à une plus grande facilité du passage du sang à travers les capillaires. D'ailleurs on ne pouvait pas conclure rigoureusement du résultat de cyanhydrique dissous dans l'eau, à ce

qui pouvait avoir lieu lorsque cet acide est uni au sang, nous avons d'abord cherché le temps de l'écoulement du sérum, ensuite celui du même sérum étendu d'un cinquième de son poids d'eau, par exemple : le temps de l'écoulement de ce dernier liquide a été moindre, comme on le sait; puis, à ce même sérum pur nous avons ajouté la même proportion d'acide cyanhydrique, c'est-à-dire un cinquième, et nous avons obtenu la même durée de l'écoulement que si le sérum avait seulement été étendu de la même quantité d'eau, ainsi que le constatent les expériences suivantes.

Tube F; longueur  $l = 70$  millimèt.; diamètre  $D = 0^{\text{mm}},207$ ; pression en mercure  $P = 150$  millimèt.; température  $T = 10$  degrés.

| <i>Liquides écoulés.</i>                   | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|--------------------------------------------|-----------------------------------|
| Sérum du sang.....                         | 1448''                            |
| Eau : sérum :: 100 : 500...                | 1277                              |
| Acide cyanhydrique : sérum :: 100 : 500... | 1278                              |

L'acide sulfhydrique donne des résultats à peu près analogues.

Tube F précédent; pression  $P = 150$  millimètres de mercure; température  $T = 10$  degrés centigrades.

| <i>Liquides écoulés.</i>                    | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|---------------------------------------------|-----------------------------------|
| Sérum.....                                  | 1448''                            |
| Eau : sérum :: 100 : 500....                | 1277                              |
| Acide sulfhydrique : sérum :: 100 : 500.... | 1266                              |

Nous verrons, dans l'écoulement des eaux minérales dont il sera bientôt question, que toutes les eaux hydrosulfureuses, malgré la présence des sels qu'elles contiennent, et qui tendent à retarder l'écoulement, coulent aussi vite que l'eau distillée.

*Écoulement des acides bromhydrique et bromique, unis à diverses proportions d'eau, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 1000$  millimèt.; température  $T = 11^{\circ},6$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>                 | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|------------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                       | 568'',3                           |
| Acide bromhydrique : eau :: 5 : 500....  | 569,7                             |
| Acide bromhydrique : eau :: 37 : 500.... | 571,4                             |
| Acide bromique : eau :: 5 : 500....      | 569,3                             |
| Acide bromique : eau :: 16 : 500....     | 570,5                             |

Les acides bromhydrique et bromique, même à haute dose, ne modifient pas sensiblement l'écoulement de l'eau distillée.

*Écoulement de l'acide chlorhydrique (à 24 degrés) uni à diverses proportions d'eau, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 1\ 000$  millimètres; température du récipient  $T = 11^{\circ},2$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>                   | <i>Temps de l'écoulement.</i> |
|--------------------------------------------|-------------------------------|
| Eau distillée.....                         | 575 <sup>''</sup> ,8          |
| Acide chlorhydrique : eau :: 5 : 500....   | 577,3                         |
| Acide chlorhydrique : eau :: 10 : 500....  | 579,5                         |
| Acide chlorhydrique : eau :: 50 : 500....  | 591,8                         |
| Acide chlorhydrique : eau :: 100 : 500.... | 604,3                         |

Des quantités notables d'acide chlorhydrique ajouté à l'eau ne rendent l'écoulement que sensiblement plus lent : aussi cet acide, comme les acides iodhydrique, azotique et bromhydrique, combiné avec la potasse ou avec l'ammoniaque, donne-t-il lieu à des sels qui activent l'écoulement.

*Influence de l'acide carbonique sur l'écoulement.*

L'eau de Seltz provenant de l'établissement du *Gros-Caillou* ne contient pas seulement de l'acide carbonique, mais encore de petites quantités de carbonate de chaux, de soude et de magnésie, et en même temps du chlorure de sodium. Cette eau devait donc retarder l'écoulement, par suite de l'effet des sels que nous venons de rappeler. Nous avons alors prié notre honorable collègue M. Boullay d'aciduler directement une bouteille d'eau distillée pure : par là, le résultat de l'écoulement obtenu ne pouvait être attribué qu'à la présence de l'acide carbonique. C'est, en effet, avec cette eau acidulée que nous avons fait les expériences suivantes, conjointement avec l'eau de Seltz du même établissement.

*Écoulement d'eau distillée chargée d'acide carbonique et d'eau de Seltz (1), comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 1\ 000$  millimètres; température  $T = 11^{\circ},2$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>                    | <i>Temps de l'écoulement.</i> |
|---------------------------------------------|-------------------------------|
| Eau distillée.....                          | 575 <sup>''</sup> ,8          |
| Eau distillée chargée d'acide carbonique... | 580,5                         |
| Eau de Seltz artificielle.....              | 584,2                         |

(1) On s'en fait le

pour charger l'appareil du liquide qui doit s'écouler, l'eau, à l'aide d'une pompe aspirante; ce moyen ne

L'acide carbonique rend l'écoulement sensiblement plus lent ; et cependant nous avons vu (page 87) que les bicarbonates, toutes choses égales d'ailleurs, coulent plus vite que les carbonates correspondant aux mêmes bases.

*Écoulement de diverses dissolutions d'acides, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 1\ 000$  millimètres; température  $T = 11^{\circ},2$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>                       |                      | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée .....                            |                      | 575",8                            |
| Acide oxalique solide                          | : eau :: 5 : 500...  | 582,9                             |
| Acide oxalique solide                          | : eau :: 10 : 500..  | 590,6                             |
| Acide oxalique solide                          | : eau :: 50 : 500... | 625,7                             |
| Acide phosphorique solide                      | : eau :: 5 : 500...  | 582,8                             |
| Acide phosphorique solide                      | : eau :: 20 : 500... | 603,9                             |
| Acide acétique                                 | : eau :: 5 : 500...  | 585,5                             |
| Acide acétique                                 | : eau :: 50 : 500... | 633,4                             |
| Acide acétique seul (8 à 9° de Baumé).....     |                      | 1315,0                            |
| Acide citrique solide                          | : eau :: 5 : 500...  | 586,0                             |
| Acide citrique solide                          | : eau :: 50 : 500... | 682,1                             |
| Acide arsénique solide                         | : eau :: 5 : 500 ..  | 586,3                             |
| Acide arsénique solide                         | : eau :: 20 : 500... | 618,0                             |
| Acide arsénieux                                | : eau :: 5 : 500(*)  | 578,6                             |
| Acide sulfurique concentré : eau :: 5 : 500... |                      | 589,6                             |
| Acide sulfurique concentré seul.....           |                      | 14595,0                           |
| Acide tartrique solide                         | : eau :: 10 : 500... | 601,1                             |

Tous ces acides retardent beaucoup plus l'écoulement que ceux qui précèdent : aussi toutes les dissolutions des sels, même à bases de potasse et d'ammoniaque, provenant de ces acides, coulent-elles plus lentement que l'eau distillée, à l'exception de l'acétate d'ammoniaque, qui favorise l'écoulement (page 88).

Des acides considérés dans ce paragraphe, deux seulement pa-

peut donc convenir au cas où il s'agit d'une eau gazeuse, le gaz abandonnant l'eau au fur et à mesure qu'on fait le vide : nous avons alors modifié ainsi la manière d'emplir l'ampoule. Une large éprouvette étant pleine du liquide gazeux sur lequel on doit expérimenter, nous y avons plongé le tube et l'ampoule; et, à la faveur de la pression atmosphérique, au bout d'un temps plus ou moins long, le tube et l'ampoule se trouvent remplis en obviant à l'inconvénient que nous venons de signaler.

(\*) L'eau distillée n'a pas dissous tout l'acide arsénieux; une petite quantité est restée sur le filtre.

raissent favoriser l'écoulement : ce sont les acides cyanhydrique et sulfhydrique. D'autres ne modifient pas sensiblement l'écoulement : tels sont les acides azotique, iodhydrique, bromhydrique, bromique, chlorhydrique (à petites doses).

Enfin, ceux qui le retardent sont les acides iodique, chlorhydrique (à hautes doses), carbonique, oxalique, phosphorique, acétique, citrique, arsénique, arsénieux, sulfurique et tartrique.

### SCOLIES.

Le grand nombre d'expériences que nous venons d'exposer a sans doute fait naître plusieurs questions sur les résultats divers qu'elles ont présentés. On a pu se demander si les propriétés physiques et chimiques des substances jouaient, dans la vitesse variable d'écoulement qu'elles ont offerte, un rôle du premier ordre, comme nous l'avons vu pour la pression, la longueur du tube et son diamètre, la température, d'après les lois qui s'y rapportent.

Ainsi on a dû se demander quelle était l'influence de la densité du liquide, de sa capillarité, de sa fluidité; si la solubilité plus ou moins grande de la substance, si sa déliquescence, son efflorescence, si l'élévation qu'elle produit dans le degré de l'ébullition de l'eau, si la contraction qu'elle fait éprouver à l'eau, au moment de la dissolution ou du mélange, pouvaient jouer un rôle du premier ordre aussi puissant que ceux que nous venons de rappeler.

Nous allons tour à tour considérer ces circonstances.

#### *Influence de la densité du liquide et de sa capillarité.*

Nous avons d'abord vu, dans l'étude de l'écoulement de l'eau distillée, considéré à différentes températures, qu'à 4 degrés centigrades, maximum de la densité du liquide, l'écoulement ne présentait rien de particulier (1).

Dans les expériences faites sur l'alcool, on a remarqué que les deux liquides provenant de quantités diverses d'eau distillée, ajoutées à un même poids d'alcool, et par conséquent étant de densités très-différentes, coulaient également vite.

En dissolvant dans l'eau des quantités de plus en plus grandes d'un sel, la densité du liquide augmente de plus en plus; et cependant, pour l'iodure de potassium, l'azotate de potasse, etc., la vitesse de l'écoulement croît avec la quantité de sel ajoutée. Au contraire, les azotates de strontiane, de chaux, etc., les sulfates,

---

(1) Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de différents diamètres (*Recueil des Savants étrangers*, tome IX).

les phosphates, les arséniates, etc., donnent un écoulement d'autant plus lent, que la quantité de sel est plus considérable ou que la densité est plus grande. D'ailleurs le deutochlorure de mercure, ainsi que l'azotate d'argent, dissous en proportions diverses dans l'eau distillée, changent la densité du liquide, et non la durée de l'écoulement (pages 83 et 84).

Si nous interrogeons la capillarité, nous remarquons encore, pour l'alcool étendu d'eau, que la capillarité du liquide croît avec la quantité d'eau ajoutée : or nous venons de voir qu'un même poids d'alcool combiné avec des quantités fort différentes d'eau donnait deux liquides dont la durée de l'écoulement était la même; et cependant la capillarité des deux liquides est très-différente.

Ce résultat constaté, il nous a paru inutile de rechercher la capillarité des liquides sur lesquels nous avons à expérimenter ultérieurement.

Ainsi, si la densité des liquides et leur capillarité doivent être prises en considération dans l'étude des phénomènes de l'écoulement, elles ne peuvent exercer qu'un rôle du second ordre.

Il en est de même de la *fluidité* plus ou moins grande du liquide : l'éther sulfurique, qui est beaucoup plus fluide que l'eau, coule environ trois fois plus vite; mais l'alcool anhydre, dont la fluidité est aussi plus grande que celle de l'eau, coule au contraire plus lentement (page 104).

#### *Influence de la solubilité.*

La plus grande solubilité d'un sel est-elle une condition pour qu'il accélère ou retarde l'écoulement? De tous les sels sur lesquels nous avons expérimenté, l'iodure de potassium donne l'écoulement le plus vite; viennent ensuite le bromure de potassium, les azotates de potasse et d'ammoniaque, les chlorhydrates de ces mêmes bases. L'iodure de potassium est, à la vérité, de ces sels le plus soluble; mais l'iodure de sodium, qui présente une solubilité plus grande que l'iodure de potassium, donne lieu à un écoulement plus lent. D'ailleurs l'azotate de chaux, le chlorure de calcium, qui offrent une solubilité portée à son maximum, retardent aussi l'écoulement. D'un autre côté, les bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque, moins solubles que les carbonates des mêmes bases, donnent un écoulement plus vite.

Nous pourrions citer encore nombre de faits tirés de nos expériences, qui démontreraient de nouveau que la plus ou moins grande solubilité que présentent les sels n'est qu'une condition secondaire dans le retard ou l'accélération de l'écoulement.

Les mêmes remarques pourraient être faites relativement aux acides qui, solides, offrent des degrés divers de solubilité.

La *déliquescence* de certains sels, l'*efflorescence* de certains autres, l'absence de ces deux propriétés, ne paraît pas non plus

favoriser ou retarder l'écoulement, ainsi qu'on pourrait s'en convaincre facilement.

*Influence de la contraction qu'offre le mélange de certaines dissolutions avec l'eau distillée.*

Le minimum de vitesse de l'alcool étendu d'eau, paraissant coïncider avec le mélange d'alcool et d'eau, pour lequel Rudberg avait reconnu le maximum de contraction, nous avons été porté à prendre en considération cette propriété, pour rechercher s'il y avait quelque lien qui la rattachât à la vitesse plus ou moins grande de l'écoulement.

Nous avons pris une éprouvette graduée, terminée elle-même par un tube capillaire également gradué; nous avons mis dans l'éprouvette une dissolution d'un certain sel qui en occupait la moitié de la capacité; nous avons rempli l'éprouvette d'eau distillée, et, en agitant, nous avons obtenu le mélange intime des deux liquides; et, après avoir attendu que le nouveau liquide fût à la température ambiante, on a pu évaluer exactement, par l'inspection du tube capillaire gradué, la contraction qu'avait éprouvée le mélange.

Nous avons agi ainsi sur des dissolutions d'azotate de potasse et de chlorure de sodium contenant la même quantité de sel; sur l'eau distillée saturée des mêmes sels; sur la potasse, la soude, les acides sulfurique et azotique. Les contractions diverses que nous avons constatées n'avaient aucune relation avec les vitesses d'écoulement relatives à ces différentes substances. Nous n'avons pas alors cru devoir tenter de nouvelles recherches à ce point de vue.

Enfin, interrogeons l'*affinité de la substance pour l'eau*.

Si l'on admet qu'un sel a d'autant plus d'affinité pour l'eau qu'il retarde plus son degré d'ébullition, ou, en d'autres termes, qu'il en faut moins pour retarder l'ébullition d'un certain nombre de degrés, nous pourrions comparer entre elles les affinités respectives pour l'eau d'un certain nombre de sels sur lesquels nous avons étudié l'écoulement.

En adoptant les résultats obtenus par M. Legrand, insérés dans un Mémoire lu à l'Académie des Sciences, le 3 août 1835, et ne tenant compte, pour fixer les idées, que des quantités de sels nécessaires pour retarder l'ébullition de 4 degrés, nous voyons qu'il faut beaucoup plus d'azotate de potasse que des azotates d'ammoniaque, de soude et de chaux, pour retarder de 4 degrés l'ébullition de l'eau. L'azotate de potasse aurait donc moins d'affinité pour l'eau que ces derniers sels. Or nous avons vu que l'azotate de potasse donnait lieu à un écoulement beaucoup plus vite : de là on suit qu'il faut à penser qu'une condition favorable à la vitesse d'écoulement serait une moindre affinité du sel pour l'eau.



D'un autre côté, il résulte de l'examen des tableaux résumant les expériences de M. Legrand, qu'il faut aussi plus de carbonate de soude que de carbonate de potasse pour retarder l'ébullition de l'eau de 4 degrés: l'affinité du premier sel pour l'eau est donc moindre que celle du second; et cependant nous avons vu, toutes choses égales d'ailleurs, que le carbonate de soude donnait un écoulement moins vite que celui de potasse.

L'observation des mêmes tableaux prouve que l'affinité pour l'eau des chlorhydrates d'ammoniaque et de potasse est plus grande que celles des azotates de soude et de chaux, et ils donnent lieu aussi à un écoulement plus vite; de même le phosphate de soude, qui paraît avoir pour l'eau une bien moindre affinité que les azotates, les carbonates et les chlorhydrates, donne un écoulement plus lent, etc.

On voit donc que l'affinité plus ou moins grande d'un sel pour l'eau n'est qu'une condition du second ordre dans les phénomènes de l'écoulement.

Ainsi la densité du liquide, sa capillarité, sa fluidité, la solubilité de la substance, sa déliquescence, son efflorescence, son affinité pour l'eau, la contraction qu'elle fait éprouver à l'eau au moment de la combinaison, toutes ces circonstances n'ont qu'une influence secondaire dans la vitesse de l'écoulement.

#### *Influence d'un courant de fluide galvanique.*

En disposant notre appareil d'une manière convenable, nous avons pu rechercher quelle modification pourrait introduire dans l'écoulement d'une même quantité d'eau distillée, sous une pression et une température constantes, un courant galvanique traversant les filets fluides du liquide en mouvement; nous n'avons ainsi obtenu aucun retard ni accélération dans l'écoulement, après avoir agi avec une pile qui a présenté successivement 40 et 222 éléments, communiquant à un galvanomètre de 200 tours, soit que le courant positif eût lieu suivant le cours du liquide dans le tube, soit en sens contraire.

#### § IV.

##### *Écoulement d'eaux minérales (1), comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 1\ 000$  millimètres; température du récipient  $T = 11^{\circ},2$ .

---

(1) M. le docteur Baude, inspecteur des Eaux minérales, a bien voulu m'aider à me procurer chacune d'elles; c'est assez dire que toutes répondaient à leur titre.

| <i>Liquides écoulés.</i>                               | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée .....                                    | 575 <sup>''</sup> ,8              |
| Eaux-Bonnes naturelles .....                           | 574,7                             |
| Eau de Baréges naturelle.....                          | 575,6                             |
| Eau de Plombières naturelle.....                       | 575,3                             |
| Eau de Cauterets naturelle (source de César).....      | 576,2                             |
| Eau de Challes naturelle. ....                         | 576,7                             |
| Eau de Spa naturelle (nouvelle source).....            | 576,4                             |
| Eau de Spa naturelle (ancienne source) .....           | 577,0                             |
| Eau du mont Dore naturelle .....                       | 577,6                             |
| Eau d'Enghien naturelle.....                           | 578,3                             |
| Eau de Pougues naturelle .....                         | 579,7                             |
| Eau de Bussang naturelle ....., .....                  | 779,2                             |
| Eau de Prugues naturelle.....                          | 580,7                             |
| Eau de Contrexeville naturelle (récente).....          | 580,1                             |
| Eau de Contrexeville naturelle (ancienne).....         | 580,6                             |
| Eau de Passy naturelle.....                            | 580,8                             |
| Eau de Saint-Alban naturelle.....                      | 581,0                             |
| Eau de Balaruc naturelle ( récente).....               | 584,5                             |
| Eau de Balaruc naturelle (ancienne).....               | 585,2                             |
| Eau de Vichy naturelle (Grande-Grille).....            | 585,0                             |
| Eau d'Hauterive naturelle.....                         | 585,0                             |
| Eau de Châtel-Guyon naturelle .....                    | 586,0                             |
| Eau d'Epsom naturelle (puisée à la pompe).....         | 598,1                             |
| Eau de Sedlitz naturelle.....                          | 620,1                             |
| Eau de Pullna naturelle (conservée depuis six ans). .. | 628,9                             |
| Eau de Pullna naturelle (récente).....                 | 634,0                             |
| Eau de Pullna artificielle.....                        | 634,2                             |

L'examen de ce tableau fait voir que les sels entrant en très-petites quantités, comme il arrive communément, dans les eaux minérales les plus fréquentées, ils ne retardent que de quelques secondes la durée de l'écoulement (1); que ce retard est combattu par la présence de l'acide sulfhydrique, dont le rôle est d'activer l'écoulement (page 93), pour les eaux sulfureuses de Baréges, de Bonnes, de Cauterets, etc.

Au contraire, le rôle de l'acide carbonique qui, comme nous l'avons vu (page 94), retarde l'écoulement, vient s'ajouter à celui de la petite quantité de sels, et rend l'écoulement encore moins facile, ainsi qu'on le remarque pour les eaux acidules de Vichy, d'Hauterive, de Saint-Alban, de Châtel-Guyon, etc. Quant aux eaux salines qui contiennent comparativement une très-grande

(1)  
riser

... que nous avons vus, dans le premier paragraphe, favo-  
re dans la composition des eaux minérales.

dose de principes minéralisateurs, et qui, à cause de cela, sont purgatives, comme on devait s'y attendre; elles donnent dans l'écoulement un retard beaucoup plus considérable : telles sont les eaux d'Epsom, de Sedlitz, de Pullna.

Remarquons qu'outre les substances dont nous venons de parler, toutes les eaux minérales renferment une matière végétale dont l'action sur l'économie est loin d'être connue, et qui peut, toutes choses égales d'ailleurs, modifier l'écoulement. Néanmoins, les résultats que vient de nous offrir l'étude des eaux minérales auraient pu être prévus d'après ceux que nous ont donnés les substances qu'on y rencontre et qui ont été examinées dans les paragraphes précédents.

Nous avons vu que l'eau ajoutée au sérum du sang favorise l'écoulement de ce liquide albumineux, et, par conséquent, qu'étant introduite dans le torrent circulatoire (1) à l'aide de l'absorption qui s'exerce incessamment sur tout liquide ingéré dans l'estomac, elle rend plus facile le passage du sang à travers les vaisseaux capillaires.

Or, si nous observons que toutes les eaux minérales, excepté celles qui sont purgatives et que nous avons indiquées, ne renferment que de très-petites quantités de sels comparables, sous ce rapport, à celles qu'offrent la plupart des eaux de rivière employées aux usages domestiques, nous serons conduit à penser que, pour un grand nombre d'entre elles, leur composition chimique particulière n'a point une action spéciale sur l'économie animale. Mais, comme nous venons de le faire remarquer, leur usage introduit dans le système sanguin une quantité d'eau qui favorise la circulation capillaire au sein de tous les organes : aussi, suivant nous, ce serait là le principal effet salutaire que ces eaux sont appelées à produire.

Ainsi, la mode imposant à quelques classes de la société le besoin de se transporter dans les lieux où existent des eaux minérales, aurait pour objet, toutes choses égales d'ailleurs, de mettre les individus à même d'introduire quotidiennement dans l'économie une quantité plus ou moins considérable d'eau, et cela contre les habitudes ordinaires des personnes qui le plus souvent s'y rendent. Et si à cette circonstance favorable nous joignons la vie plus régulière qu'y mènent les malades, les distractions de tous genres, l'exercice actif et passif qu'on y rencontre, l'air plus salubre que celui des grandes villes qu'on y respire, nous aurons alors une explication suffisante des cures vraiment extraordinaires dont on est témoin, et qu'on attribue exclusivement à la composition chimique de beaucoup d'eaux minérales.

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, séance du 9 janvier 1843.

*Écoulement d'infusions de thés (1), comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 800$  millimètres; température  $T = 18$  degrés.

| <i>Liquides écoulés.</i>                 | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|------------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                       | 602,0                             |
| Infusion de thé noir.....                | 611,5                             |
| Infusion du mélange de thé noir et vert. | 614,0                             |
| Infusion de thé vert.....                | 618,2                             |
| Infusion de thé vert : eau :: 1 : 10     | 604,3                             |
| Infusion de thé vert : eau :: 2 : 10     | 606,5                             |
| Infusion de thé vert : eau :: 3,33 : 10  | 608,3                             |
| Infusion de thé vert : eau :: 10 : 10    | 610,6                             |
| Infusion de thé vert : eau :: 30 : 10    | 615,8                             |

L'infusion de thé vert retarde plus l'écoulement que celle du thé noir, et, en y ajoutant des quantités de plus en plus grandes d'eau, on obtient un liquide dont l'écoulement se rapproche de plus en plus de celui de l'eau.

La cause des effets du thé sur l'économie doit être cherchée ailleurs que dans la modification qu'il peut introduire dans la circulation. Néanmoins nous voyons que le thé vert donne un écoulement moins vite que le thé noir, et tout le monde sait la grande différence qui existe entre ces deux espèces de thé sur l'économie.

Nous avons vu que l'alcool dépouillé de plus en plus d'eau, jusqu'à un certain degré (2), donnait lieu à un liquide qui coulait de moins en moins vite; nous ne serons donc pas étonnés des résultats fournis par les liquides suivants plus ou moins alcoolisés.

*Écoulement de madère sec, d'ail et de sillery mousseux, de rhum, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 1000$  millimètres; température du récipient  $T = 11^{\circ},2$ .

| <i>Liquides écoulés.</i> | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|--------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....       | 575,8                             |
| Madère sec.....          | 1134,1                            |
| Ail mousseux.....        | 1152,9                            |
| Sillery mousseux.....    | 1462,8                            |
| Rhum de la Jamaïque..... | 1831,9                            |

(1) On a pris du thé noir et du thé vert, qu'on a fait infuser dans cinquante fois le poids d'eau bouillante; on a agi de même sur un mélange de parties égales de ces deux sortes de thé.

(2) Voir le Rapport de l'alcool dans le Rapport de M. Regnault. L. C.

*Écoulement des décoctions aqueuses de gaïac, de quinquina gris, de guimauve et de salsepareille, comparé à celui de l'eau distillée.*

Tube B; pression  $P = 1000$  millimètres; température  $T = 9^{\circ},2$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>                   | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|--------------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée.....                         | 611,2                             |
| Décoction de gaïac.....                    | 612,4                             |
| Décoction de quinquina gris.....           | 625,1                             |
| Décoction de quinquina : eau :: 1 : 1.     | 617,4                             |
| Décoction de guimauve.....                 | 646,5                             |
| Décoction de guimauve : eau :: 1 : 1.      | 634,5                             |
| Décoction de salsepareille.....            | 648,7                             |
| Décoction de salsepareille : eau :: 1 : 1. | 619,7                             |

La décoction de gaïac, contrairement aux suivantes, coule, pour ainsi dire, aussi vite que l'eau distillée.

*Écoulement de sérum combiné avec divers acides, comparé à celui de l'eau distillée et à celui du sérum pur.*

Tube B; pression  $P = 1000$  millimètres; température  $T = 11^{\circ},2$ .

| <i>Liquides écoulés.</i>                     | <i>Temps<br/>de l'écoulement.</i> |
|----------------------------------------------|-----------------------------------|
| Eau distillée ..                             | 575,2                             |
| Sérum de bœuf.....                           | 1048,5                            |
| Acide sulfurique : sérum :: 0,5 : 1000 (*).. | 1057,1                            |
| Acide sulfurique : sérum :: 1 : 1000.....    | 1033,2                            |
| Acide citrique : sérum :: 1 : 1000 (**)..    | 1035,5                            |
| Acide citrique : sérum :: 10 : 1000.....     | 1140,2                            |
| Acide acétique : sérum :: 1 : 1000.....      | 1041,3                            |
| Acide acétique : sérum :: 10 : 1000.....     | 1070,7                            |
| Acide tartrique : sérum :: 1 : 1000.....     | 1041,1                            |
| Acide tartrique : sérum :: 10 : 1000.....    | 1233,5                            |

Il est remarquable que l'acide sulfurique uni au sérum dans le rapport de 1 : 2000 donne un liquide qui coule plus lentement que le sérum; mais combiné au sérum, ainsi que les acides citrique, acétique et tartrique, dans le rapport de 1 : 1000, l'écoulement est plus vite que celui du sérum. On sait, et nous nous en sommes assuré, que le sérum est légèrement alcalin; il cesse de l'être en y ajoutant les doses d'acides précitées : c'est donc un

---

(\*) L'acide sulfurique concentré a été préalablement combiné avec huit fois son poids d'eau, pour éviter la coagulation de l'albumine du sérum. Les rapports indiqués expriment la quantité d'acide sulfurique concentré seul uni au sérum; ces petites doses d'acide ne rendent pas le liquide acide.

(\*\*) Pour s'opposer à la coagulation de l'albumine, on a aussi étendu les acides citrique, acétique et tartrique de quatre fois leur poids d'eau; l'acide acétique marquait 8 à 9 degrés de Baumé, les deux autres étaient solides. Ces acides étant combinés avec le sérum dans le rapport de 1 : 1000, les

nouveau corps qui se substitue à un autre, et dans ce cas l'écoulement est plus vite.

Dans les autres expériences faites avec les acides citrique, acétique et tartrique, les acides sont en excès; aussi l'écoulement est-il beaucoup plus lent.

*Écoulement de différents liquides, éther, alcool, ammoniacque, sérum, considérés isolément et combinés entre eux, comparé à celui de l'eau distillée et du sérum.*

Tube B; pression  $P = 1\ 000$  millimètres; température du récipient  $T = 14^{\circ},5$ .

| NUMÉROS<br>des<br>expérienc. | LIQUIDES ÉCOULÉS.                                   | TEMPS<br>de<br>l'écoulement. |
|------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------|
| 1                            | Eau distillée .....                                 | 535,2                        |
| 2                            | Éther sulfurique pur .....                          | 160,0                        |
| 3                            | Éther : eau :: 10 : 100 .....                       | 773,3                        |
| 4                            | Alcool à 80 degrés de l'alcoomètre .....            | 1184,5                       |
| 5                            | Ammoniaque concentrée .....                         | 688,1                        |
| 6                            | Ammoniaque : alcool :: 10 : 100 .....               | 1320,6                       |
| 7                            | Sérum du sang de bœuf .....                         | 1029,0                       |
| 8                            | { Éther : sérum :: 1 : 1 000 .....                  | 1038,8                       |
|                              | { Éther : sérum :: 2 : 1 000 .....                  | 1055,5                       |
| 9                            | { Alcool : sérum :: 4 : 100 (*) .....               | 1223,4                       |
|                              | { Ammoniaque : sérum :: 1 : 100 .....               | 1000,1                       |
| 10                           | { Ammoniaque : sérum :: 2 : 100 .....               | 981,6                        |
| 11                           | { Éther : sérum alcoolisé précédent :: 4 : 100...   | 1434,1                       |
|                              | { Ammoniaq. : sérum alcoolisé précédent :: 4 : 100. | 1179,6                       |
| 12                           | { Ammoniaq. : sérum alcoolisé précédent :: 7 : 100. | 1141,5                       |

(\*) L'alcool est ajouté goutte à goutte au sérum, pour s'opposer à la coagulation de l'albumine, et la liqueur est ensuite filtrée plusieurs fois.

Des expériences première et deuxième, il résulte que l'éther coule beaucoup plus vite que l'eau, et cependant si on l'unit à ce dernier liquide, il en rend l'écoulement plus lent. (Troisième expérience.)

Si l'éther retarde l'écoulement de l'eau, il s'oppose aussi, ainsi que l'alcool, au libre écoulement du sérum (septième, huitième et neuvième expérience). Serait-ce à cette propriété de gêner la

liquides r  
l'acide :  
gaz prov

e sont pas acides; mais ils le deviennent tous, lorsque  
: 1000; et, dans ce cas, il y a un dégagement de  
le l'acide.

circulation capillaire que l'alcool et l'éther produiraient les principaux symptômes de l'ivresse chez les personnes soumises à l'action de ces deux substances?

L'ammoniaque coule plus lentement que l'eau, et, unie à ce liquide, comme l'alcool, elle retarde l'écoulement (cinquième expérience, et page 91). Il n'en est pas de même, comme on aurait pu le penser, de la combinaison de l'ammoniaque avec le sérum du sang; au contraire, l'ammoniaque active l'écoulement du sérum (septième et dixième expérience), et aussi celui du sérum alcoolisé (septième, neuvième et douzième expérience). Si l'ivresse produite par la présence de l'alcool dans le sang est due, ainsi que nous venons de le faire pressentir, à un embarras qu'éprouve la circulation capillaire de tous les organes, et, en particulier, celle du cerveau, l'administration de l'ammoniaque, d'après la douzième expérience, devrait combattre cet état. Et, en effet, on sait tout le succès qu'on obtient généralement de quelques gouttes d'ammoniaque prises dans un demi-verre d'eau, contre les phénomènes de l'ivresse.

#### *État de la fibrine dans le sang vivant.*

L'étude de l'écoulement du sérum uni à diverses substances nous a conduit à faire quelques autres expériences qui peuvent mettre en lumière le rôle que remplit la fibrine au point de vue de la circulation, et son état dans le sang; état qui laisse toujours à désirer, malgré les travaux des physiologistes et des chimistes sur ce point important de la science.

Nous avons pris du sang d'un bœuf qu'on venait d'abattre par hémorragie: une partie, recueillie dans un vase, a été mise de côté pour avoir du sérum; une autre partie du même sang a été sur-le-champ agitée, et ayant été filtrée, a donné du sang défibriné, c'est-à-dire le sérum et la plus grande partie des globules.

Au bout de dix ou douze heures (la température ambiante était de 11 degrés), on a décanté le sérum, et à une portion de ce sérum on a ajouté une petite quantité de globules; on a ensuite filtré convenablement. De là, trois liquides différents: sérum, sérum et globules en petit nombre, et sang défibriné. On a déterminé le temps de l'écoulement de ces trois liquides, à la même pression, à la même température, dans un tube dont la longueur était  $l = 110$  millimètres, le diamètre  $D = 0^{\text{mm}},256$ ; l'ampoule avait une capacité de 5 ou 6 centimètres cubes.

Le temps de l'écoulement du sérum a été de . . . . . 20' 33"

Le sérum contenant une petite quantité de globules a

exigé. . . . . 21.17

L'écoulement du sang défibriné a demandé. . . . . 68.47

La durée de la seconde expérience a surpassé celle de la première de 44 secondes, et le sang défibriné a exigé un temps plus que triple de celui employé pour le sérum pur.

Dans l'écoulement du sérum contenant un petit nombre de corpuscules sanguins, l'œil pouvait suivre, à l'aide d'un microscope-chercheur, le mouvement du liquide dans le tube : ce liquide n'est nullement homogène ; les globules, plus lourds que le sérum, occupent la partie déclive du tube ; l'écoulement, quoique continu, n'est cependant pas uniforme ; le jet du liquide, à la sortie de l'orifice du tube au sein du récipient, ne conserve pas la même amplitude. Aussi sommes-nous porté à penser que le retard de 44 secondes offert par la seconde expérience vient de ce que les globules, en se réunissant les uns aux autres vers la paroi inférieure du tube par suite de leur pesanteur spécifique plus grande que celle du sérum, gênent le mouvement du sérum qui leur sert de véhicule.

Quant à l'écoulement du sang défibriné, la trajectoire, à la sortie du liquide, est très-irrégulière ; les globules, pressés les uns contre les autres, sortent du tube par bouffées, et rendent très-inégal l'écoulement, bien qu'il ne cesse pas d'être continu. La lenteur du mouvement du sang défibriné doit, sans nul doute, être attribuée à l'embarras que produisent dans le tube les agglomérations incessantes des globules. Cette expérience, faite avec le sang défibriné, a été tentée sur un tube de 0<sup>mm</sup>,1 de diamètre, d'un calibre environ cent fois plus grand que celui des capillaires des mammifères ; l'écoulement a cessé au bout de quelques secondes, par suite de l'obstruction complète du tube par les globules.

Le sang défibriné provenant d'un chien mort par hémorragie, et filtré aussitôt, n'a pu passer à travers les capillaires des poumons du même chien, en se plaçant dans les veines pulmonaires, et agissant sous la pression du sang, qui est de 2000 millimètres environ, les poumons encore chauds étant maintenus dans une étuve à 40 degrés. Au bout de quelques secondes, l'écoulement devenait de plus en plus lent et cessait entièrement ; alors le poumon acquérait la couleur rouge foncée du liquide qui devait le traverser.

Lorsque, par une cause quelconque, la fibrine du sang diminue, ce liquide, toutes choses égales d'ailleurs, devient impropre à la vie ; l'examen des organes, et en particulier des poumons des animaux placés dans les circonstances où la fibrine du sang diminue et qui viennent de succomber, nous confirmerait, s'il était besoin, dans cette manière de voir. Les poumons sont gorgés de sang comme si on les avait soumis à un courant de sang défibriné (1).

Ainsi le sang privé de fibrine n'est pas apte à passer à travers les capillaires.

Quand on examine au microscope, avec un assez fort grossissement, de 500 à 600 diamètres par exemple, la circulation du sang dans

---

(1) L.

lie au Collège de France.



les vaisseaux transparents, soit des batraciens, soit des mammifères, tels que des souris ou de très-jeunes rats, les globules, lorsque le mouvement du sang est accidentellement arrêté dans un vaisseau d'assez grand diamètre, n'occupent pas sa partie déclive; ils sont également répartis dans toute la capacité du vaisseau. Au contraire, dans le sang privé de fibrine, comme les corpuscules sanguins sont plus pesants que le sérum, ils se portent, ainsi que nous venons de le voir, dans les couches inférieures du liquide. Dans le premier cas, ils sont tenus en suspension au milieu du sérum; dans le second, soit à l'état de mouvement ou de repos, par suite de leur pesanteur spécifique plus grande, ils se précipitent à la partie inférieure du liquide et obstruent bientôt le tube. Cette différence nous porte à penser que la fibrine entre pour quelque chose dans la répartition tout à fait égale des globules sanguins au sein du sérum dans le sang vivant; que c'est à la présence de la fibrine que ces corpuscules doivent la faculté de pouvoir occuper un point quelconque de la capacité des vaisseaux, et par conséquent l'axe des capillaires, circonstance sans laquelle il n'y a point de circulation possible.

Nous sommes donc ramené à considérer la fibrine comme partie intégrante des globules du sang, et non à la regarder comme entièrement dissoute dans le sérum, ainsi que sembleraient le démontrer les dernières recherches de M. Muller.

Nous nous sommes assuré, en effet, que la fibrine est plus légère que le sérum. D'abord, dans une masse de sang récemment recueillie et battue immédiatement, la fibrine occupe toujours la partie supérieure du vase. Nous avons ensuite comparé le poids d'un certain volume de sang recueilli au sortir des vaisseaux, au poids d'un égal volume du même sang défibriné. Si, comme nous le pensons, la fibrine dans le sang est plus légère que le sérum, le premier poids devra être inférieur au second; c'est, en effet, ce que nous avons trouvé en agissant sur du sang de bœuf et en remplissant successivement le même flacon, bouché à l'émeri, de sang et de sang défibriné, et prenant d'ailleurs toutes les précautions nécessaires pour qu'il n'y restât pas d'air.

|                                                                                             |              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Poids du sang reçu dans le flacon au sortir des vaisseaux (sérum, fibrine et globules)..... | gr<br>132,55 |
| Poids du même volume de ce sang défibriné (sérum et globules)...                            | 133,20       |
| Le poids du même volume de sérum extrait du même sang a été de.....                         | 129,60       |

M. Lassaigne, à ma prière, a bien voulu faire quelques recherches à ce sujet; il a trouvé, pour le sang de cheval, que la densité du sérum étant 1,027, celle de la fibrine séparée par le battage du même sang qui avait fourni le sérum était de 0,936.

Or, si toute la fibrine dans le sang vivant se trouvait dissoute

dans le sérum, on ne pourrait comprendre la libre circulation des globules, qui sont plus pesants que le sérum, et à plus forte raison que le liquide provenant de la dissolution de la fibrine dans le sérum; ils obstrueraient bientôt les vaisseaux par leur accumulation, ainsi que nous venons de le voir. Ce serait à tort si l'on supposait que le mouvement incessant du sang pût s'opposer à cet effet, puisque, dans les capillaires des poumons comme dans les tubes de verre, il y a d'abord un mouvement rapide du sang défibriné; et cependant ce mouvement est bientôt interrompu.

La fibrine pure qu'on obtient immédiatement du sang du cheval, celle contenue dans la lymphe et le chyle, les expériences de M. Muller sur le sang de la grenouille, militent, à la vérité, en faveur de la présence de la fibrine dans le sérum du sang vivant. Mais est-ce à dire qu'elle soit tout à fait étrangère à la constitution des corpuscules sanguins? Nous ne pouvons le penser, en nous appuyant sur tous les faits que nous venons de rapporter.

La fibrine pénètre-t-elle tout le globule, ou bien lui forme-t-elle une sorte d'atmosphère qui, le rendant moins pesant, lui permette d'être en suspension dans le sérum, comme le mucilage à la faveur de l'huile dans l'émulsion (1)? On admet que la fibrine abandonne, par le repos, le sérum du sang; quelle raison s'opposerait à admettre aussi que la fibrine se séparât des globules dans la même circonstance? Il n'y en a aucune. La petite quantité de fibrine trouvée en dissolution dans le sérum le saturerait-elle, et serait-elle renouvelée par celle que lui fourniraient les globules au fur et à mesure de son assimilation aux organes? Il est difficile, dans l'état actuel de la science, de répondre d'une manière positive à chacune de ces questions.

#### *Explication de la Planche II.*

**Fig. 1.** — Élévation de l'appareil vu de face; M, vase de verre ou *fuseau*, d'où naît un tube *b''*, auquel est soudée l'*ampoule ec*, surmontant un tube supplémentaire qui se termine par le tube *d*, de très-petit diamètre. La garniture en cuivre *a'* du fuseau M offre un écrou propre à recevoir la vis du tuyau en cuivre *a*;

CDFE, cylindre de verre ou *réipient* rempli d'eau; la température est indiquée par le thermomètre T, dont la boule est au niveau du tube *d* en expérience;

(1) Nous avons cherché à découvrir, avec un grossissement de 5 à 600 diamètres, si le volume des globules dans les vaisseaux vivants, la circulation étant momentanément suspendue, était différent quand le sang était défibriné; mais le volume des disques sanguins n'est pas constant, ils présentent quelques petites différences entre eux: de là l'impossibilité de rien conclure. Dans le sang défibriné, on rencontre le même volume des globules avec les mêmes différences offertes dans le sang vivant; les observations étant faites à la fois sur l'une de l'autre, le sang et les globules n'ayant pas eu le temps de se séparer. Le moyen de décider la question à l'aide du microscope ne nous paraît pas possible.

GHK, baquet rempli d'eau, recevant le cylindre de verre CDFE; le thermomètre T' donne la température de l'eau du baquet;

Le tuyau  $a$  est fixé à la traverse  $rt$  du châssis en hêtre  $rtvs$ , dont les montants  $rs$  et  $tv$  sont fixés solidement au sol;

$r', s'$ , crémaillères recevant des tasseaux pour soutenir la tablette  $q$ , qui supporte le baquet GHK;

$x, y$ , règles en bois taillées sur leur épaisseur en biseau à leur partie externe; sur l'une d'elles est appliquée une règle en cuivre verticale divisée en millimètres (voir la fig. 2);

$o$ , microscope-chercheur se mouvant verticalement sur les deux règles précédentes et sur son support  $m$ , à l'aide d'une vis de rappel; en  $n$  est un vernier dont les divisions correspondent à celles de la règle en cuivre citée plus haut; la partie moyenne du montant  $rs$  est évidée dans presque toute sa hauteur, pour donner passage au tube du microscope-chercheur, qu'on met en rapport avec les indices  $c$  et  $e$  de l'ampoule et le niveau de l'eau du récipient CDFE;

$p$ , réservoir d'air: c'est un cylindre en cuivre de forte épaisseur, maintenu au sol par deux montants en fer; sa capacité est d'environ 60 litres; il communique, à l'aide des tuyaux  $le''$ ,  $b'b$  et du robinet R, avec la cavité du fuseau M;

$h$ , pompe foulante dont le cylindre communique avec le réservoir d'air  $p$ , à l'aide des tuyaux  $gc'$ ,  $e''l$  et du robinet R';

XY, cuvette en cuivre supportée par des montants en fer fixés solidement au sol: cette cuvette, remplie d'eau, s'oppose au développement de la chaleur produite par le frottement du piston contre le corps de pompe, dans le cas d'une haute pression;

Du renflement L, qui établit une communication entre le réservoir d'air  $p$ , le fuseau M et la pompe foulante  $h$ , part le tuyau  $d'd''f$  qui met l'appareil en rapport avec un manomètre, soit à mercure  $i'i'$ , soit à eau  $ii$ ; la partie inférieure  $d''f$ , en plomb, permet d'aboucher le tube  $d'd''f$  tantôt à l'un, tantôt à l'autre manomètre, fixe de position: chaque manomètre porte une échelle en cuivre verticale divisée en millimètres, dont le zéro est placé au milieu de la hauteur, et sur laquelle se meuvent deux curseurs  $\alpha$  et  $\beta$ , qui offrent chacun un vernier;

$u'v'$ , éprouvette à pied remplie d'eau: le thermomètre  $t'$ , qu'elle reçoit, indique la température des colonnes liquides des manomètres.

Fig. 2. — L'appareil précédent, vu de côté, en regardant la face externe du montant  $rs$  (fig. 1); on a supprimé les deux manomètres.

Fig. 3. — Coupe d'une ampoule CEB (deux tiers de grandeur naturelle) surmontant le tube supplémentaire EFG qui se termine par le renflement intérieur G, auquel succède le tube horizontal D de très-petit diamètre.

Fig. 4. — A, support évidé qui, fixé solidement à une table, reçoit la garniture en cuivre du fuseau M;

C, corps d'une pompe aspirante;

B, flacon contenant le liquide en expérience, dans lequel plonge l'extrémité du tube  $d$ , par où s'introduit le liquide du flacon pour remplir l'ampoule jusqu'à l'indice  $c$ .

Fig. 6. — Oculaire du microscope horizontal pour mesurer les diamètres des tubes à l'aide de la *camera lucida*.

Fig. 7. — Raccord (tiers de grandeur naturelle) qui unit le fuseau à la pièce  $a$  (fig. 1), dans le cas où le tube en expérience a une longueur qui s'oppose à la rotation du fuseau M pour le visser au tube  $a$ .

Fig. 9. — L'un des curseurs des manomètres avec ses verniers  $n$  (tiers de grandeur naturelle).

Les fig. 1, 2 et 4 sont réduites au quinzième de leur grandeur naturelle.

Fig. 10. — BCDEGKO, courbe relative à l'écoulement des mélanges d'alcool et d'eau (1);

Les distances AC', AD', AE', AF', etc., comptées sur l'axe des abscisses

(1) Voir le Rapport de M. Regnault fait à l'Institut, le 26 décembre 1842, et inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. VII, p. 62.

AX, représentent les quantités d'eau distillée ajoutées à l'alcool anhydre, et les ordonnées correspondantes CC', DD', EE', FF', etc., les temps exigés pour l'écoulement d'un même volume des mélanges obtenus;

AB est l'ordonnée correspondante au temps de l'écoulement de l'alcool anhydre, et AM celle pour l'eau distillée.

## ÉTUDES SUR LES ACIDES DU SOUFRE (1);

PAR M. JACQUELAIN.

1°. L'acide sulfurique naissant peut se combiner à l'acide sulfureux dissous dans l'eau, et constituer directement de l'acide hyposulfurique.

Une solution d'acide sulfureux préparée depuis deux ans, et constamment exposée à l'action de l'air dans un flacon bouchant à l'émeri, a été saturée par de l'eau de baryte. De là, il est résulté un précipité de sulfate de baryte mêlé de sulfite, et une liqueur tenant en dissolution un sel neutre soluble, dont la formule brute, assignée par l'analyse, est  $S^2O^5$ , BaO.

Une solution d'acide hyposulfurique bien pur, placée dans un vase où l'air se renouvelle lentement, se convertit en acide sulfurique.

« Ainsi, contrairement à ce qui est généralement admis dans  
 » tous les ouvrages de chimie, l'acide sulfureux en dissolution  
 » aqueuse se transforme en acides sulfurique et hyposulfurique.  
 » Mais, dès que l'acide sulfureux libre a disparu, l'acide hyposul-  
 » furique, se brûlant à son tour aux dépens de l'oxygène de l'air,  
 » passe en définitive à l'état d'acide sulfurique. »

2°. L'acide sulfureux et le soufre naissant peuvent composer directement de l'acide hyposulfureux.

3°. L'eau se décompose en présence de ces deux corps.

4°. En faisant arriver un courant d'acide sulfhydrique pur dans une dissolution d'acide sulfureux également pur, on voit apparaître en abondance du soufre d'un jaune pâle, d'apparence pulvérulente, mais en réalité cristallisé tantôt en prismes, tantôt en octaèdres obliques; car ces deux formes de cristaux se rencontrent en même temps dans le dépôt de soufre pulvérulent, quand on l'examine attentivement au microscope. Si l'on abandonne ensuite la liqueur au repos dans un vase complètement clos, pour la décanter plus tard et la saturer exactement par de l'eau de baryte, on obtient, après filtration (afin de la débarrasser du sulfite), un liquide qui, mis en évaporation dans le vide ou bien au bain-marie, laisse déposer des cristaux, qu'une analyse attentive m'a fait reconnaître pour de l'hyposulfite de baryte hydraté ( $S^2O^5$ , BaO, HO).

5°. On arrive au même résultat par une opération inverse, c'est-à-dire en ajoutant un excès de gaz sulfureux dans une dissolution

d'acide sulfhydrique. Seulement, la quantité d'acide hyposulfureux est moins grande, parce que, dans les premiers temps de l'expérience, le soufre qui se dépose ne rencontre pas l'acide sulfureux pour s'y combiner.

6°. On se procure encore le même produit, et en abondance, en versant une dissolution de véritable monosulfure de barium dans un léger excès d'acide sulfureux dissous, puis chauffant à 50 degrés, filtrant et faisant concentrer dans le vide ou bien au bain-marie.

7°. On prépare, enfin, l'hyposulfite de baryte en dirigeant un excès d'acide sulfureux dans de l'eau de baryte concentrée tenant en suspension du soufre pur, et maintenant le tout à 50 degrés; reste ensuite à filtrer, concentrer et faire cristalliser.

8°. Les choses se passent encore de la même façon lorsqu'on fait arriver 5 à 10 centimètres cubes d'eau dans un mélange de gaz sulfureux et sulfhydrique pris à volumes égaux sur le mercure.

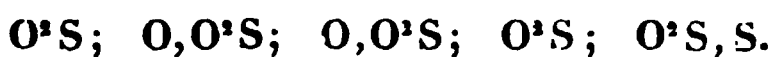
« Jusqu'ici on ne connaissait, je crois, d'autre mode de préparation de l'hyposulfite de baryte que celui de l'action de l'air sur une dissolution de sulfure de barium provenant du sulfate de baryte réduit par le carbone et le procédé de M. Langlois.

» L'acide hyposulfureux peut exister libre, d'après le travail de M. Langlois; d'après mes expériences, il peut se former directement.

» L'acide sulfureux et le gaz sulfhydrique ne se détruisent pas de manière à produire simplement de l'eau et du soufre. Cette réaction donne encore lieu à de l'acide hyposulfureux, dans lequel du soufre tend à se dissoudre; ce qui explique la difficulté que l'on éprouve à obtenir une dissolution limpide avant la saturation par l'eau de baryte. »

9°. L'acide sulfhydrique en dissolution dans l'eau pure, soumis à l'action lente de l'oxygène atmosphérique, produit successivement de l'eau, du soufre, de l'acide sulfureux, vers la fin de l'oxydation, puis en dernier résultat, de l'acide sulfurique.

Par des considérations qui seront développées dans mon travail, voici, d'après l'état actuel de la science, les formules rationnelles des acides appelés encore sulfurique, hyposulfurique, hyposulfureux, et qui dérivent tous de l'acide sulfureux :



~~~~~

NOUVELLES COMBINAISONS OBTENUES PAR L'ACTION DU CHLORE SUR L'ESPRIT-DE-BOIS;

PAR M. JULES BOUIS.

Dans une précédente communication, j'ai annoncé que je m'occupais de l'action du chlore sur le cyanure de mercure en disso-

lution dans l'alcool, dans l'esprit-de-bois. Les recherches que j'avais entreprises dans cette direction m'ont amené indirectement à étudier l'action du chlore sur l'esprit-de-bois. Je vais faire connaître aujourd'hui les résultats auxquels je suis arrivé.

Aimé a annoncé, il y a quelques années, qu'en faisant arriver un courant de chlore dans de l'alcool ou de l'esprit-de-bois tenant en dissolution du cyanure de mercure, on produisait de l'éther chlorocyanique ou du chlorocyanate de méthylène. Cette assertion, d'abord mise en doute par M. Liebig, a été controuvée par les expériences directes de M. Stenhouse, relatives à l'action du chlore sur le cyanure de mercure en dissolution dans l'alcool.

Chargé par M. Dumas de l'étude de quelques éthers dérivés de l'esprit-de-bois, j'ai repris et confirmé les résultats de M. Stenhouse; et, comme ce chimiste, au lieu d'avoir l'éther chlorocyanique, j'ai obtenu un corps solide cristallisé en aiguilles d'un blanc d'argent et possédant une composition différente de celle assignée par Aimé. Je ne m'occuperai pas maintenant de l'examen de ce corps.

En répétant la même opération sur l'esprit-de-bois, on observe un dégagement d'acide carbonique, d'acide chlorhydrique et de chlorure de cyanogène. Dans la dissolution il se dépose en grande quantité du sel ammoniac ou du sel alembroth, une matière cristallisée que nous étudierons plus loin, et un liquide huileux, jaune ou rouge, suivant la rapidité de l'opération.

La détermination du carbone et de l'hydrogène de la partie cristallisée se rapprochait assez de la formule admise par Aimé pour le chlorocyanate de méthylène, et je devais présumer que j'avais obtenu l'éther cristallisé; mais l'absence de l'azote dans cette matière et dans le liquide huileux m'a prouvé qu'il n'en était pas ainsi.

Je me suis, en effet, assuré que le cyanure de mercure, dans cette opération, était décomposé en totalité en acide carbonique, chlorure de cyanogène et sel ammoniac, comme le représente l'équation



J'ai donc été naturellement amené à me poser cette question : L'intervention du cyanure de mercure est-elle nécessaire, indispensable à la production des cristaux, ou bien ceux-ci proviennent-ils de l'action seule du chlore sur l'esprit-de-bois? Les expériences nombreuses et pénibles auxquelles je me suis livré dans le but d'éclaircir cette question m'ont démontré que le cyanure de mercure, loin d'intervenir dans la production des cristaux, était plutôt une entrave, en créant, d'une part, du chlorure de cyanogène et d'autre part, du chlorure de mercure, qui ne peuvent être facilement séparés du produit cristallisé et soluble dans l'eau.

Ces expériences, jointes à celles de M. Stenhouse, paraissent nous autoriser à révoquer en doute l'existence de l'éther chlorocyanique et du chlorocyanate de méthylène admis par Aimé.

Je vais indiquer dans ce Mémoire les principaux résultats que j'ai obtenus en faisant réagir le chlore sur l'esprit-de-bois, me proposant de revenir plus tard sur les questions de détail que je n'ai pu aborder jusqu'à présent.

Lorsqu'on fait passer à la lumière diffuse un courant de chlore sec dans de l'esprit-de-bois, ce gaz est totalement absorbé; le liquide s'échauffe et prend une teinte rose qui disparaît par la suite: on observe un dégagement d'acide chlorhydrique et d'un gaz brûlant avec une flamme verte; plus tard, on voit apparaître de l'acide carbonique. En arrêtant l'action dès qu'il se dépose une couche huileuse jaune au fond du vase, on trouve, après quelques heures de repos, une grande quantité d'un corps cristallisé en trémies; le liquide huileux dans lequel les cristaux ont pris naissance, exposé à l'air sur des assiettes, se prend en masse et répand une odeur excessivement forte, produisant un larmolement abondant. Si, au lieu d'enlever les cristaux, on continue l'action du chlore, ceux-ci disparaissent, et tout le liquide devient huileux. Dès que le chlore traverse la dissolution sans être absorbé, on expose à l'air, sans aucun lavage préalable, la partie huileuse, qui, bientôt, se prend en masse.

Le liquide huileux qui prend naissance pendant le cours de l'opération change constamment de composition. La proportion du carbone et de l'hydrogène diminue, et celle du chlore augmente.

Il est inutile de rapporter toutes les analyses que j'ai faites sur ces produits huileux; je me bornerai à indiquer les résultats fournis par le produit final.

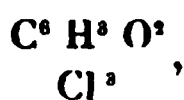
Ce liquide huileux, lavé et puis desséché, a été analysé :

- I. 0,330 de matière ont donné 0,302 d'acide carbonique et 0,063 d'eau.
- II. 0,348 de matière ont donné 1,287 de chlorure d'argent fondu.

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.
Carbone.....	22,25	"
Hydrogène	1,89	"
Chlore.....	"	66,15
Oxygène.....	"	"

et qui peut se représenter par



qui exige :

C ⁶	36	22,29
H ³	3	1,85
Cl ³	106,5	65,91
O ²	16	9,92
	<hr/>	<hr/>
	161,5	100,00

Ce corps aurait donc la composition de l'acétone trichlorée. Je reviendrai plus bas sur la manière dont il faut concevoir sa formation.

J'ai dit qu'il se forme un corps cristallisé lorsqu'on ne prolonge pas trop le courant de chlore. Les cristaux sont insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et l'éther. Ils cristallisent en trémies tout à fait semblables à celles du sel marin ou du bismuth; ils sont inaltérables à l'air, très-volatils; comme l'acide benzoïque, ils se subliment à travers le papier non collé, et ils se présentent alors sous la forme de longues aiguilles prismatiques. Cette propriété peut être mise à profit pour les purifier. Ils fondent vers 50 degrés, commencent à bouillir à 75 degrés, et le point d'ébullition s'élève constamment.

La potasse et l'ammoniaque paraissent agir difficilement sur ces cristaux, qui se subliment dès qu'on chauffe le mélange. L'acide azotique les dissout; l'acide sulfurique les dissout aussi instantanément, et, par un contact prolongé, la dissolution se colore en une magnifique teinte rose : une légère élévation de température suffit pour rendre la dissolution tout à fait noire.

Les cristaux parfaitement secs ne sont pas attaqués à la lumière diffuse par le chlore sec; il n'en est pas de même en les exposant aux rayons solaires. Dans ce cas, le chlore est absorbé avec rapidité; il se forme de l'acide chlorhydrique et un liquide oléagineux d'une odeur suffocante, analogue à celle du gaz chlorocarbonique. Le liquide formé est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

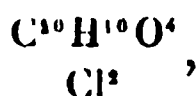
Les cristaux soumis à l'analyse m'ont fourni les nombres suivants :

- I. 08^r,348 de matière ont donné 0,435 d'acide carbonique et 0,173 d'eau.
- II. 08^r,498 de matière ont donné 0,622 d'acide carbonique et 0,265 d'eau.
- III. 08^r,845 de matière ont donné 1,057 d'acide carbonique et 0,435 d'eau.
- IV. 08^r,363 de matière ont donné 0,458 d'acide carbonique et 0,185 d'eau.
- V. 08^r,425 de matière ont donné 0,703 de chlorure d'argent fondu.
- VI. 08^r,476 de matière ont donné 0,788 de chlorure d'argent fondu.
- VII. 08^r,912 de matière ont donné 1,513 de chlorure d'argent fondu.
- VIII. 08^r,540 de matière ont donné 0,899 de chlorure d'argent fondu.

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Carbone...	34,08	34,06	34,11	34,40	"	"	"	"
Hydrogène.	5,52	5,70	5,72	5,68	"	"	"	"
Chlore...	"	"	"	"	40,80	40,84	40,92	41,07
Oxygène...	"	"	"	"	"	"	"	"

On déduit de ces nombres la formule

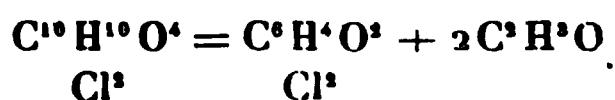


qui exige :

C ¹⁰	60	34,68
H ¹⁰	10	5,78
Cl ³	21	41,04
O ⁴	32	18,50
	<hr/>	<hr/>
	173	100,00

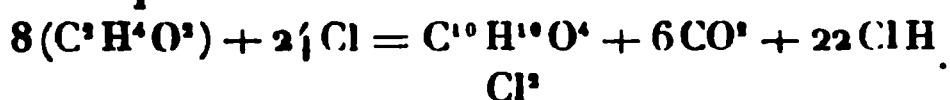
Le liquide huileux dans lequel se sont déposés les cristaux renferme C = 33, H = 5.4, Cl = 40.0. On conçoit, dès lors, très-bien qu'une trace de liquide, restant adhérente aux cristaux, puisse donner la légère différence qui existe entre les nombres trouvés à l'analyse et ceux fournis par la théorie.

Examinons maintenant de quelle manière on peut envisager la constitution et la formation du corps cristallisé dont je viens d'indiquer les analyses. Il peut être représenté par une combinaison d'éther méthylique et d'acétone chlorée ou chloral mésityque. En effet,



Ce serait donc un éther composé, dans lequel le chloral mésityque jouerait le rôle d'acide. Cette manière d'envisager sa constitution n'est point une vue de l'esprit : elle me paraît fondée sur l'expérience; car nous verrons plus loin qu'on peut isoler de cette combinaison le chloral mésityque.

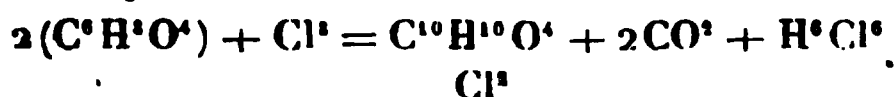
Quant à la formation de ce produit, que je pourrais appeler *chloromésitate de méthylène*, on peut admettre que le chlore, en agissant sur 8 molécules d'esprit-de-bois, a enlevé de l'hydrogène sous forme d'acide chlorhydrique, et du carbone et de l'oxygène constituant de l'acide carbonique; nous avons constaté, en effet, le dégagement d'acide carbonique. Cette réaction est exprimée par l'équation



Mais ne vaut-il pas mieux recourir à une autre manière de voir en nous basant sur la constitution de l'acétal dernièrement admise par M. Stas, et en supposant qu'il y a formation de méthylal par l'action du chlore sur l'esprit-de-bois? Dans cette supposition, le méthylal C⁶H⁸O⁴ dériverait directement de la condensation de 3 molécules d'esprit-de-bois en une seule, qui perdrait 2 équivalents d'hydrogène sous forme d'acide chlorhydrique et 2 équivalents d'eau. En effet



Or le méthylal, une fois formé, perdrait, par l'action du chlore, de l'acide carbonique et de l'hydrogène, et il resterait le chloromésitate de méthylène :



L'esprit-de-bois du commerce est si variable dans sa composition, sa purification est d'ailleurs si difficile, qu'il arrive souvent que les produits de décomposition qu'il fournit ne dérivent pas de l'esprit-de-bois lui-même, mais doivent leur origine à des liquides qu'il renfermait en dissolution : c'est ce qui me porte à croire que le corps $C^6H^8O^4$ se trouve tout formé.

Le lignone de L. Gmelin, ou le xylite de Schweitzer et Weidmann, se rapproche beaucoup de cette composition, et n'est probablement pas autre chose. C'est du moins ce que nous font supposer les analyses de cette substance indiquées par MM. Liebig, L. Gmelin et Kane; les nombres trouvés par ces chimistes s'accordent très-bien avec la formule



Si, maintenant, il était permis de hasarder une hypothèse sur la constitution du corps $C^6H^8O^4$, je dirais qu'il pourrait se doubler comme il suit :



et nous le considérerions comme un éther de la série méthylique, dans lequel l'acide serait $C^3H^4O^3$. L'existence de cet acide ne nous est pas démontrée, il est vrai, mais je ne doute pas qu'on n'arrive à l'isoler. Il serait alors à l'éther ordinaire C^3H^4O , ce que l'acide azoteux AzO^3 est au protoxyde d'azote AzO ; ce que l'acide cacodylique $C^4H^6ArO^3$ est au protoxyde de cacodyle C^4H^6ArO , etc.

Quoi qu'il en soit sur la constitution de $C^6H^8O^4$, qu'il se trouve tout formé, ou bien qu'il dérive de l'esprit-de-bois, comme l'acétal dérive de l'alcool du vin, j'admettrai qu'il a perdu, sous l'influence du chlore, de l'acide carbonique, de l'hydrogène, et qu'il est resté le corps que j'ai désigné sous le nom de *chloromésitate de méthylène*.

L'action prolongée du chlore sur ce dernier corps, tenu en dissolution dans l'esprit-de-bois non décomposé, donne naissance, comme nous l'avons dit, à une huile jaune, excessivement volatile, irritante et caustique. Sa vapeur contracte les paupières, au point qu'on ne peut ouvrir les yeux de quelques instants; on éprouve en même temps des vertiges. Placée sur la peau, cette huile produit une vésication suivie de douleurs très-pénibles; sa vapeur agit sur les extrémités des doigts à la manière de l'acide fluorhydrique. Par son exposition à l'air, le liquide huileux se prend en masse cristalline, si l'on a le soin de ne pas le laver.

Les cristaux exprimés entre des feuilles de papier sont blancs, nacrés, très-solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. La dissolution aqueuse ne précipite point par l'azotate d'argent; elle donne, par l'évaporation, des cristaux prismatiques d'une très-grande dimension et d'une transparence parfaite. Dans cet état, leur odeur est très-faible. Ils fondent vers 35 degrés, commencent à bouillir à 90 et l'intensité d'ébullition s'élève sans cesse, en même

temps que la matière s'altère. Dans le vide sec, les cristaux deviennent opaques en perdant de l'eau. Le potassium exerce sur eux, même à froid, une action très-vive; car il suffit de faire tomber un fragment de ce métal sur les cristaux pour les enflammer: ils brûlent avec une flamme rouge fuligineuse et déposent du charbon.

Les alcalis agissent également sur ces cristaux d'une manière très-énergique. Dans les dosages de chlore il faut donc éviter le contact immédiat de la chaux avec la matière; car, au moment où le contact a lieu, le mélange brunit et s'échauffe au point de prendre feu, ce qui peut entraîner une perte.

Un moyen de remédier à cet inconvénient consiste à fondre la substance à analyser dans un petit tube, et à placer celui-ci dans le tube à combustion. On chauffe ensuite une longue colonne de chaux, et puis on fond lentement la substance à analyser, de manière à la faire arriver graduellement sur la chaux portée au rouge.

Ces cristaux, soumis à l'analyse, ont fourni les nombres suivants :

I. 18^r,105 de matière ont donné 0,546 d'acide carbonique et 0,375 d'eau.

. 05^r,854 de matière ont donné 0,426 d'acide carbonique et 0,292 d'eau.

III. 08^r,419 de matière ont donné 0,892 de chlorure d'argent fondu.

IV. 08^r,549 de matière ont donné 1,179 de chlorure d'argent fondu.

V. 08^r,446 de matière, simplement exprimée sans être purifiée, ont donné 0,963 de chlorure d'argent fondu.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V
Carbone.....	13,47	13,60	"	"	"
Hydrogène....	3,77	3,79	"	"	"
Chlore.....	"	"	52,51	52,98	53,2
Oxygène.....	"	"	"	"	"

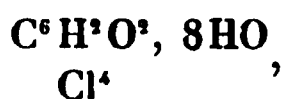
et s'accordent avec la formule



qui exige :

C ⁶	36	13,43
H ¹⁰	10	3,73
Cl ⁴	142	52,98
O ¹⁰	80	29,86
	<hr/> 268	<hr/> 100,00

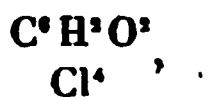
Cette formule peut se dédoubler comme il suit :



et représente de l'acétone quadrichlorée hydratée.

Au moyen de la chaleur ou du vide on peut lui enlever les

éléments de 1, 2, 3, etc., équivalents d'eau; on n'arrive toutefois à enlever les 8 équivalents d'eau qu'à l'aide de l'acide phosphorique anhydre. Les cristaux précédents, distillés sur cet acide, donnent naissance à un liquide limpide, incolore, très-volatil, qui cristallise, en absorbant de l'eau, dès qu'il a le contact de l'air. Il a pour composition



comme l'indiquent les analyses suivantes :

- I. 0,545 de matière ont donné 0,360 d'acide carbonique et 0,059 d'eau.
II. 0,364 de matière ont donné 1,064 de chlorure d'argent fondu.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	18,0	"	C ⁶	36	18,3
Hydrogène.....	1,2	"	H ³	2	1,2
Chlore.....	"	72,1	Cl ⁴	142	72,4
Oxygène.. ..	"	"	O ³	16	8,1
				<hr/> 196	<hr/> 100,0

Cette composition est celle de l'acétone quadrichlorée et dérive de la précédente par la perte de 8HO. Ces deux produits sont analogues au chloral ordinaire et au chloral hydraté.

Si nous comparons ces formules à la formule du premier produit cristallisé, représentée par



nous reconnaissons que le chlore a exercé son action sur les deux membres du deuxième terme de l'équation, pour donner, d'une

part, $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^2\text{O}^2 \\ \text{Cl}^4 \end{array}$ et $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3\text{O}^2 \\ \text{Cl}^3 \end{array}$, et, d'autre part, les divers éthers méthyliques chlorés volatils, si bien étudiés par MM. Regnault et Malaguti.

En rapprochant la composition de ces corps de celles de l'acétone et du chloral méesityque, on forme la série suivante :

$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^6\text{O}^3 \\ \text{Cl}^0 \end{array}$, acétone;

$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^3 \\ \text{Cl}^2 \end{array}$, acétone bichlorée;

$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3\text{O}^3 \\ \text{Cl}^3 \end{array}$, acétone trichlorée;

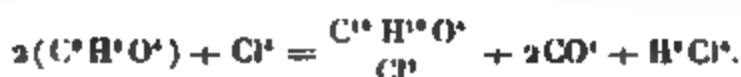
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3\text{O}^3 \\ \text{Cl}^4 \end{array}$, acétone quadrichlorée;

$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3\text{O}^3, 8\text{HO} \\ \text{Cl}^4 \end{array}$, acétone quadrichlorée hydratée.

Les corps que je viens d'indiquer dans ce travail me font supposer que le chlorocyanate de méthyl-

lène, décrits par Aimé, n'ont pas encore été obtenus. Ce sujet exige donc de nouvelles recherches.

J'ai fait voir ensuite que le chlore, en agissant sur l'esprit de-bois, peut donner naissance à du méthylal $C^2H^3O^1$, qui se décompose lui-même, sous l'influence du chlore, en acide chlorhydrique, acide carbonique et en un corps cristallisé volatil insoluble dans l'eau, et que j'ai appelé *chloromesitate de méthylène*. La réaction se trouve indiquée par l'équation



Étudiant ensuite l'action du chlore sur le produit cristallisé tenu en dissolution dans l'esprit-de-bois, j'ai obtenu un liquide huileux ayant la composition de l'acétone trichlorée $\frac{C^2H^3O^1}{Cl^3}$, et puis un corps cristallisé, soluble dans l'eau, représenté par de l'acétone quadrichlorée hydratée, $\frac{C^2H^3O^1}{Cl^4}, 8HO$.

Ce dernier corps peut perdre $8HO$ et donner alors un liquide excessivement volatil, et ayant pour composition $\frac{C^2H^3O^1}{Cl^4}$.

NOTE SUR L'ÉQUIVALENT DU SÉLÉNIUM ET DE L'ACIDE SÉLÉNIEUX;

PAR M. F. SACC.

Ayant quelques doutes sur l'atome du sélénium, je fis venir de Prague une certaine quantité de sélénium, dans lequel nous trouvâmes, outre du tellure, du soufre et du sulfate calcique, en sort qu'on dut le purifier. On le dissolvit, à cet effet, dans l'acide nitrique, on évapora, puis on sublima le résidu, que l'on sépara ainsi d'avec l'acide tellureux et le sulfate calcique. L'acide, redissous dans l'eau et filtré, fut traité à chaud par le bisulfite ammonique additionné de chlorure hydrique, et le sélénium ainsi obtenu fut regardé comme pur. En effet, redissous dans l'acide nitrique, celui-ci ne laissait pas de résidu lorsqu'on l'évaporait et, après avoir été neutralisé, il produisait dans les sels barytiques un précipité soluble dans les acides faibles et même dans l'acide acétique, indice certain de l'absence des acides du soufre. On ne peut faire cet essai avec l'acide sélénieux sublimé, parce que, suivant l'observation de M. Fischer, que nous avons vérifiée, il contient toujours de l'acide sélénique, qui forme avec les sels barytiques un précipité insoluble dans les acides. Pour réussir

on prend la solution nitrique du sélénium pur , ou bien , ce qui vaut mieux , le résidu de son évaporation à une chaleur assez douce , pour que l'acide cristallise dans le fond de la cornue sans qu'il s'en sublime une trace.

M. le professeur Mitscherlich, aussi connu de tous les chimistes par son affectueuse cordialité que par ses admirables travaux , a bien voulu se charger de compléter ma provision de sélénium , en m'envoyant une forte quantité de ce métalloïde presque absolument pur ; néanmoins , il a aussi été soumis , pour plus de sûreté , au même traitement que celui de Bohême.

Ainsi obtenu , le sélénium s'est ramolli à 200 degrés centigrades , et fondu à 250 degrés ; refroidi , il a commencé à devenir visqueux à 230 degrés centigrades ; à 200 degrés centigrades , il cesse de s'attacher à la boule du thermomètre ; il se prend sur les bords du vase à 155 degrés centigrades , et se solidifie totalement à 150 degrés centigrades ; d'où l'on pourrait conclure que son point de fusion est 200 degrés centigrades , et celui de solidification , 150 degrés centigrades. Néanmoins , comme ce dernier ne peut pas être fixé avec précision , parce que le sélénium reste longtemps pâteux , il est à croire que le point de solidification du sélénium est placé à 200 degrés centigrades , comme son point de fusion , et qu'il est représenté par le moment où le sélénium fondu cesse d'adhérer à la boule du thermomètre qui y est plongé.

Nous n'avons pas réussi à distiller du sélénium dans des cornues de verre français , parce qu'elles se ramollissent avant qu'il entre en pleine ébullition ; mais , comme l'opération se fait sans peine dans une cornue de verre de Bohême , on peut croire que le point d'ébullition du sélénium est probablement supérieur à 700 degrés centigrades , nombre admis jusqu'ici comme devant le représenter.

Pour fixer l'équivalent du sélénium , nous avons opéré de différentes manières , afin d'éviter , autant que possible , toute espèce de chances d'erreurs auxquelles il est difficile d'échapper totalement , lorsqu'on opère sur un seul et même composé , comme on le fait beaucoup trop souvent de nos jours , où l'on croit qu'accumuler une foule d'analyses de la même combinaison , c'est assurer la vérité de l'équivalent d'un de ses composants ; sans se douter que , si cette combinaison présente une cause d'erreur , elle entache tous les résultats obtenus d'une quantité identique , ce qui empêche même de soupçonner le danger et conduit sûrement à des résultats faux.

Pour arriver au but , en contrôlant autant que possible les résultats obtenus , nous avons transformé le sélénium en acide sélénieux , puis l'acide sélénieux libre et combiné aux bases , en sélénium ; enfin nous avons analysé plusieurs sélénites. On chercha d'abord à oxyder le sélénium , en le chauffant dans un récipient sec ; il ne s'y enflamme pas. Il brûle , en échangeant l'oxygène avec l'hydrogène , et s'élève dans un courant d'oxygène ;

mais il est impossible de déterminer la composition de l'acide sélénieux de cette manière, parce qu'il entraîne constamment avec lui beaucoup de vapeurs de sélénium non brûlé. Espérant atteindre le but avec de l'oxygène condensé, on employa l'oxyde nitreux, mais sans aucun effet : le sélénium peut être sublimé dans ce gaz comme dans l'acide carbonique, en sorte que ce métalloïde a moins d'affinité pour l'oxygène que le nitrogène; c'est ce que prouve encore l'action du nitrate ammonique, qui réduit, à chaud, les sélénites et met en liberté leur sélénium. Par ce caractère, le sélénium ressemble aux métaux nobles, desquels le rapproche aussi sa facile précipitation par le fer et par le zinc; mais ce dernier caractère a une moindre importance que le premier, puisqu'il appartient aussi aux deux métaux du groupe *arsénique*, ainsi qu'au tellure, qui établit la transition insensible du groupe *oxygénique* au groupe *arsénique*. Du reste, comme l'oxacide inférieur du sélénium est volatil à chaud sans décomposition, tandis que, dans les mêmes conditions, l'oxacide supérieur se décompose, et que ces caractères appartiennent aussi aux oxacides du groupe *arsénique*, on ne peut se refuser d'admettre entre le groupe *oxygénique* et le précédent une connexion des plus étroites, et qui l'est à tel point, que l'illustre Berzelius range, comme tout le monde le sait, le sélénium et le tellure parmi les métaux électro-négatifs, à la tête desquels il les place immédiatement avant l'arsenic et l'antimoine, métaux qui se rapprochent, par d'autres caractères, des deux métalloïdes du groupe *nitrique* : phosphore et nitrogène.

Ne pouvant oxyder directement le sélénium, nous eûmes recours à l'acide nitrique, qui donna les résultats suivants :

I. 595^r,500 de sélénium ont produit 83,300 d'acide sélénieux, d'où l'équivalent du sélénium est égal à 500,00.

II. 606^r,250 de sélénium ont produit 84,050 d'acide sélénieux, d'où l'équivalent du sélénium est égal à 506,30.

III. 428^r,100 de sélénium ont produit 59,300 d'acide sélénieux, d'où l'équivalent du sélénium est égal à 489,52.

Cette analyse assigne à l'acide sélénieux la composition centésimale suivante :

Sélénium.....	70,99
Oxygène.....	29,01
	<hr/>
	100,00

Nous n'avons pas pris la moyenne de ces trois opérations : l'acide sélénieux produit dans les deux premières retenant des traces d'acide nitrique perceptibles à l'odorat, il était clair qu'elles donneraient un chiffre trop élevé, ce qui a eu lieu. La troisième opération seule a produit de l'acide sélénieux assez pur pour amener

à trouver directement, pour le sélénium, le même équivalent auquel on est arrivé par une autre voie, ainsi qu'on va le voir.

Nous avons inutilement tenté de doser le sélénium transformé en acide sélénieux sous forme de sélénite barytique, après avoir exactement neutralisé sa solution dans l'acide nitrique ou l'eau régale, par la soude ou l'ammoniaque caustiques. Dans l'un et l'autre cas, et quelque grand que fût l'excès du nitrate barytique employé pour la précipitation, il restait en dissolution, même en présence d'un excès d'alcali, une si grande quantité d'acide sélénieux, que son dosage ne pouvait être exact. Il est probable que, dans ces circonstances, il se forme des sélénites doubles solubles; c'est tout spécialement ce qui a lieu en présence de l'ammoniaque, puisqu'on peut dissoudre le sélénite barytique dans les sels ammoniacaux employés en quantité suffisante. Il est possible, aussi, que certains sélénites alcalins polybasiques ne soient pas décomposés par les sels barytiques en présence de l'eau. Toujours est-il positif qu'avec les sels barytiques, il est impossible d'enlever tout l'acide des sélénites alcalins.

Nous nous sommes adressé ensuite à l'acide sélénieux bien sec, qu'on transformait en sélénium par le bisulfite ammonique et le chlorure hydrique.

I. 0^{gr},6800 d'acide sélénieux ont produit 0,4828 de sélénium.

II. 3^{gr},5227 d'acide sélénieux ont produit 2,5047 de sélénium.

III. 4^{gr},4870 d'acide sélénieux ont produit 3,1930 de sélénium.

En centièmes :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Sélénium.....	71,00	71,00	71,16	71,05
Oxygène..	29,00	29,00	28,84	28,95
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

A l'aide de ces données, on obtient les équivalents suivants pour le sélénium :

I.	II.	III.	Moyenne.
489,64	488,00	493,50	490,38

Pour contrôler cet équivalent, on a traité par le bisulfite ammonique et le chlorure hydrique chauds du sélénite barytique, qui passait alors à l'état de sulfate barytique et de sélénium; les nombres fournis par l'expérience sont tellement rapprochés de ceux qu'on obtient par le calcul, en se servant de l'équivalent du sélénium = 490,38, qu'on peut les envisager comme se confondant les uns avec les autres.

I. 0^{gr},8803 de sélénite barytique ont donné en sélénium et sulfate barytique 1,0311; ce qui donne par le calcul 1,0410.

II. 0^{gr},8 d'acide sélénieux ont donné en sélénium et sulfate barytique 0,9663; ce qui donne par le calcul 0,9663.

III. 251,9236 de sélénite barytique ont donné en sélénium et sulfate barytique 3,5000; ce qui donne par le calcul 3,4573.

L'analyse du résidu de l'opération II ayant fourni 0^{sr},7180 de sulfate barytique, tandis que le calcul y en indique 0^{sr},7228, on peut être assuré que toute la baryte existait à l'état de sulfate dans le mélange, et qu'il n'y a pas d'erreur possible de ce côté-là.

Dans les expériences I et II, on a trouvé un peu moins de substance que n'en exige le calcul, parce qu'il est absolument impossible de détacher totalement le précipité des vases dans lesquels on opère. Au reste, ce qui prouve bien que la différence ne vient que de cette cause mécanique, c'est qu'elle diminue à mesure que la quantité de sélénite barytique employé augmente, et que cette petite erreur se répand sur une plus grande masse: aussi, sommes-nous convaincu que, dans le dosage III, l'expérience aurait parfaitement correspondu au calcul, si, obligé d'abandonner l'opération pendant quelques heures, après avoir versé sur le sel le bisulfite, il ne s'était pas formé, dans cette circonstance, des traces d'hyposulfite, qui ont laissé déposer du soufre, au moment où nous avons versé le chlorure hydrique dans la liqueur chaude.

D'autre part, nous avons vainement tenté la réduction d'un poids connu d'acide sélénieux par le zinc, parce que la poudre noire et très-ténue qui se précipite alors retient du zinc, qu'elle n'abandonne qu'en partie au chlorure hydrique bouillant. Jetée dans l'acide nitrique du commerce, elle se transforme sur-le-champ à froid, et avec un fort dégagement de vapeurs nitreuses, en acide sélénieux et oxyde zincique, qui se dissolvent, tandis qu'une poudre blanche tombe au fond du vase. Si l'on précipite la liqueur par le carbonate sodique, même en grand excès et à chaud, on obtient un précipité toujours très-chargé d'acide sélénieux; en sorte qu'il est impossible d'analyser de cette manière le sélénium zincique, si tant est que cette combinaison forme la totalité de la poudre noire, préparée comme nous l'avons dit.

Voulant confirmer l'équivalent trouvé, nous avons analysé plusieurs sélénites. Le premier employé a été le sélénite barytique, obtenu en précipitant une solution de nitrate barytique neutre par une autre, neutre aussi, de sélénite sodique. Le sel, bien lavé, était desséché au rouge; il faut avoir grand soin de ne pas le mettre en contact avec des substances organiques, dont la moindre trace occasionne sa réduction partielle.

I. 0^{sr},5573 de sélénite barytique calcinés avec un excès d'acide sulfurique ont produit 0,4929 de sulfate barytique.

II. 0^{sr},9942 de sélénite barytique ont produit 0,8797 de sulfate barytique.

III. 0^{sr},2351 de sélénite barytique ont produit 0,2080 de sulfate barytique.

IV. 0^{sr},9747 de sélénite barytique ont produit 0,8621 de sulfate barytique.

En centièmes :

	I	II	III	IV	Moyenne.
Acide sélénieux.....	41,97	41,93	41,93	41,96	41,95
Oxyde barytique....	58,03	58,07	58,07	58,04	58,05
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

D'où l'on conclut que l'équivalent de l'acide sélénieux est égal 691,49.

On prépara ensuite les sélénites argentique et plombique en versant, dans une solution neutre de nitrate argentique ou plombique, une solution d'acide sélénieux.

Le sélénite argentique ayant été traité par le chlorure hydrique étendu d'eau, fournit trop peu de chlorure argentique, puisqu'on obtint, pour l'équivalent de l'acide sélénieux, des nombres très-variables, qui s'élevèrent jusqu'à 720. L'équivalent monta encore plus haut lorsqu'on tenta de calciner un mélange de sélénite argentique et de chlorure hydrique concentré. Enfin, nous eûmes recours à l'acide sulfurique pur et concentré, qui laissait un résidu de sulfate argentique parfaitement exempt de sélénium, mais toujours souillé, quelque ménagée que fût la calcination, par des traces d'argent métallique, qui ont élevé l'équivalent de l'acide sélénieux.

I. 0gr,7586 de sélénite argentique ont produit 0,6898 de sulfate argentique.

II. 1gr,1416 de sélénite argentique ont produit 1,0405 de sulfate argentique.

En centièmes :

	I.	II.	Moyenne.
Acide sélénieux.....	31,42	32,25	32,335
Oxyde argentique....	67,58	67,75	67,665
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,000</u>

D'où l'on conclut que l'équivalent de l'acide sélénieux est égal à 694,41.

On décomposa ensuite le sélénite plombique par l'acide sulfurique en excès, et l'on calcina fortement. Le résidu de l'opération, chauffé avec du chlorure ammonique, donna, pour I, de faibles traces de sélénium; elles étaient assez fortes pour II, et très-fortes pour III. Il nous a été impossible de déplacer, par l'acide sulfurique, tout l'acide sélénieux du sélénite plombique, ce qui est très-curieux, puisque cet acide décompose totalement le sélénite barytique.

I. 0gr,6770 de sélénite plombique ont produit 0,6170 de sulfate plombique.

II. 1gr,1650 de sélénite plombique ont produit 1,0640 de sulfate plombique.

III. 1gr,1650 de sélénite plombique ont produit 1,3835 de sulfate plombique.

En centièmes :

	I.	II.	III.	Moyenne entre I et II.
Acide sélénieux....	32,97	32,37	30,26	32,67
Oxyde plombique. .	67,03	67,63	69,74	67,33
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00	100,00

À l'on conclut que l'équivalent de l'acide sélénieux est égal à 67,66.

Cet équivalent est évidemment trop faible et entaché d'erreur, de même que le précédent; mais la faute n'est pas assez grave pour engager à rejeter totalement ces analyses, dont nous conservons la composition centésimale comme étant l'expression de la vérité.

On prépara ensuite le sélénite sodique, en sursaturant légèrement, avec du carbonate sodique pur, une solution assez chargée d'acide sélénieux. La liqueur, évaporée en consistance sirupeuse, fut abandonnée dans le vide, où elle ne tarda pas à cristalliser. A sa surface se trouvaient de superbes cristaux de sel, qu'on sépara avec soin de la bouillie cristalline placée au-dessous d'eux. Ces cristaux furent desséchés au bain d'eau à 90 degrés centigrades, jusqu'à ce que leur poids ne diminuât plus; ils étaient alors un peu effleuris et légèrement teintés de rose.

I. 18r,4242 de sélénite sodique perdirent à la calcination 0,4080; le résidu chauffé avec du bisulfite ammonique et du chlorure hydrique a produit 0,4688 de sélénium pur.

II 08r,3206 de sélénite sodique perdirent à la calcination 0,1080; le résidu calciné avec de l'acide sulfurique a produit 0,2066 de sulfate sodique que l'analyse prouva être neutre.

III. 18r,5260 de sélénite sodique chauffé avec du bisulfite ammonique et du chlorure hydrique ont produit 0,7642 de sélénium pur.

En centièmes :

Par la calcination :	I.	II.	III.
Ac. sélénieux volatilisé de la calcination....	28,71	33,67	"
Sélénium dans le résidu	32,91 = Se O ₂ ,46,31	"	"
Sélénium existant dans le sel non calciné...	"	"	50,07 = Se O ₂ ,70,47
Oxyde sodique.....	"	28,22	"

A l'aide de ces données analytiques, et en partant du dosage de la soude en II, qui est fort exact, puis en élevant à 71,78 la quantité d'acide sélénieux contenue dans le sel, parce que le chiffre de III est un peu trop faible, et que la moyenne de I et II est évidemment trop forte, on calcule que le sel analysé est approximativement formé, en centièmes, de :

Acide sélénieux.....	71,78
Oxyde sodique.....	28,22
	<hr/>
	100,00

et l'on trouve que ce n'est pas plus un sélénite neutre qu'un bisélénite, mais bien une combinaison chimique de 1 équivalent de chacun

de ces deux sels, qu'on pourrait appeler sesquisélénite, mais qui sera pour nous un bisélénite sodique, ayant pour base le sélénite neutre du même alcali. Calculée avec cette formule, la composition centésimale du sel devient :

3 équivalents d'acide sélénieux....	2072,79	72,61
2 équivalents d'oxyde sodique.....	781,79	27,39
Équivalent du sel.....	2854,58	100,00

On trouve donc ici une nouvelle preuve de la possibilité de l'union des sels acides avec les sels neutres pour former des combinaisons dans lesquelles les premiers jouent le rôle d'acide, et les seconds celui de base, quoiqu'ils soient tous les deux formés par le même acide et le même oxyde. Ce qui nous a décidé à adopter la formule donnée par le calcul, c'est la perte qu'éprouva le sel I et II à la calcination ; perte qui correspond à peu près au tiers de l'acide sélénieux du sel, dont les deux autres tiers se trouvent, ainsi que l'exige la formule, dans le résidu, sous forme de sélénite neutre.

Mettant de côté les résultats fournis par l'oxydation du sélénium, ainsi que par les analyses des sélénites plombique et argentine, bien que l'erreur dont ces dernières sont entachées ne soit pas dans le même sens, nous ne conserverons, pour la fixation de l'équivalent de l'acide sélénieux et du sélénium, que les données fournies par l'analyse du premier, et celles qu'on a obtenues en décomposant le sélénite barytique, parce qu'elles sont aussi exemptes que possible de chances d'erreurs.

L'analyse de l'acide sélénieux donne :

Pour le sélénium... 490,38; pour l'acide sélénieux... 690,38

L'analyse du sélénite barytique donne

Pour le sélénium... 491,49; pour l'acide sélénieux... 691,49

On a pour l'équivalent du sélénium, 490,93 ; et pour l'équivalent de l'acide sélénieux, 690,93.

Si nous laissons subsister les analyses faites des sélénites autres que celui de baryte, ainsi que les nombres fournis par l'oxydation du sélénium à l'aide de l'acide nitrique, c'est qu'on en tire une puissante confirmation de la réalité du nouvel équivalent du sélénium, puisqu'ils s'en rapprochent beaucoup plus que de l'ancien 494,58.

Tous nos efforts pour produire l'oxyde sélénique ont été infructueux, lorsqu'on s'est servi de gaz et de sélénium très-secs ; mais son odeur apparaissait dès que l'un ou l'autre était un peu humide : aussi sommes-nous tenté de penser que ce gaz n'est peut-être autre chose que de l'air mélangé avec des traces infiniment petites d'oxyde hydrique.

NOTE SUR UN PERFECTIONNEMENT DE L'ALAMBIC;

PAR M. E. MAUMENÉ.

J'ai fait construire, il y a trois ans, pour mon laboratoire, un alambic dont le chapiteau n'a pas la disposition ordinaire. Quelques-uns de mes amis l'ont trouvé avantageux et m'ont engagé à le faire connaître.

Dans l'alambic ordinaire, *Pl. I, fig. 1*, le bec du chapiteau ou col-de-cygne B se relève toujours vers le serpentín pour que les écumes produites pendant les distillations se déchirent et ne passent point avec la vapeur jusque dans le serpentín S. Cette disposition a deux inconvénients :

1°. Elle oblige le liquide partiellement condensé dans le col-de-cygne à retomber dans l'alambic, où il *reprend de la chaleur*;

2°. Le liquide ainsi réchauffé peut être plus ou moins altéré par l'effet prolongé de la température d'ébullition.

Je fais disparaître ces désavantages de la manière suivante : Le col de cygne B, *fig. 2*, pénètre au travers d'une des parois latérales du chapiteau jusque dans son intérieur, où il se recourbe et s'élève jusqu'à 2 ou 3 millimètres de la plaque supérieure *cc'* ; on soude auprès de la partie recourbée une plaque *ass'a'*, qui s'étend de même à 2 ou 3 millimètres des parois du chapiteau. On peut ainsi incliner le col-de-cygne vers le serpentín : toute la vapeur qui dépasse l'orifice *cc'* ne peut plus retomber dans la cucurbite. La condensation partielle, qui a lieu en B par le contact de l'air, est utilisée ; enfin, toutes les parties du liquide ne sont portées qu'une fois à l'ébullition. Les écumes ne peuvent être entraînées, car l'anneau *aa'* n'ayant que 2 ou 3 millimètres de largeur les déchire complètement ; si elles jettent quelques gouttelettes au-dessus de la plaque *asa'*, l'ouverture *cc'* ne leur donne pas issue : la *fig. 3* montre une disposition de la plaque supérieure du chapiteau qui remplit surtout ce dernier but. Enfin la plaque *cc'* est recouverte de sable, qui donne un *bain* doucement chauffé pendant la distillation.

Planche I. — *Alambic ordinaire.*

Fig. 1. — C, chapiteau.

B, bec du chapiteau relevé vers le serpentín.

S, orifice du serpentín.

Alambic perfectionné.

Fig. 2. — *ass'a'*, plaque soudée au tuyau B en *ss'*, et qui ne s'approche des parois *aa'* du chapiteau qu'à 2 ou 3 millimètres.

cc', extrémité du tuyau B rapprochée à 2 ou 3 millimètres de la plaque supérieure du chapiteau.

M, orifice du serpentín.

. — JUILLET 1847.

1

1847

RECHERCHES

Sur certains phénomènes d'incandescence déterminés par l'électricité, et sur la décomposition de l'eau en ses éléments gazeux sous l'influence de la chaleur ;

PAR M. W.-R. GROVE.

TRADUIT PAR M. SAINT-EVRE.

Dans le numéro du *Philosophical Magazine* du mois d'août 1841, je recommandai aux physiciens l'usage d'un fil de platine porté à l'incandescence au moyen d'une pile électrique, comme présentant de grands avantages dans les recherches eudiométriques. La *fig. 1, Pl. VI*, représente l'appareil : c'est un tube de verre de Bohême, muni d'un fil de platine scellé à sa partie supérieure, et de $\frac{1}{8}$ de pouce de diamètre. Le volume du tube doit être en rapport avec celui du gaz à analyser, et peut même se réduire à des dimensions minimales, un huitième de pouce par exemple. Deux couples suffisent pour rougir le fil. Cet eudiomètre a l'avantage de pouvoir, à la volonté de l'opérateur, déterminer des détonations ou des combinaisons lentes : on n'a qu'à varier le nombre des couples de la pile, le diamètre des fils, ou l'intervalle qui les sépare. Je déterminais habituellement la production d'une douce chaleur jusqu'au moment de la contraction du volume du gaz, et je finissais par arriver à une complète incandescence. L'emploi de l'électricité présente un grand avantage : c'est que la température peut être fort élevée, qu'on peut opérer sur des quantités de gaz extrêmement faibles, qu'il n'y a ni jointures, ni ligatures, ni bouchons. Je me servais, dans mes expériences, d'un eudiomètre de 8 pouces de long et de 0^{po},4 de diamètre intérieur ; j'ana-

lysais ensuite le résidu dans un tube de la même longueur, mais d'un diamètre moitié moindre.

J'ai eu déjà l'occasion de mentionner la singulière propriété qu'a l'hydrogène, de diminuer l'incandescence d'un fil de platine préalablement rougi. Davy avait trouvé que la conductibilité d'un fil diminuait en raison directe de la température à laquelle il était porté. D'après cela, si l'on vient à placer un voltamètre dans le circuit, il est évident que le volume du gaz, dans cet instrument, sera en raison inverse de l'intensité de la température du fil. Voici les résultats fournis par différents gaz, en employant toujours la même pile, le même fil et le même tube :

Gaz employés.	Pouces cubes de gaz dégagés dans l'appareil par minute.
Hydrogène	7,7
Gaz oléfiant	7,0
Oxyde de carbone	6,6
Acide carbonique	6,6
Oxygène	6,5
Air comprimé à 2 atmosphères	6,5
Azote	6,4
Air atmosphérique	6,4
Air raréfié	6,3
Chlore	6,1

Je disposai ensuite un appareil, de manière à pouvoir y loger la boule d'un thermomètre à une certaine distance du circuit de platine chauffé au moyen d'une pile de 4 couples. J'opérai d'abord sur 1 atmosphère d'hydrogène, puis sur 1 atmosphère d'air ordinaire à la même température, à la même pression. Le thermomètre s'éleva, en cinq minutes, de 7°,5 dans le premier cas, et de 15 degrés dans le second. Je ne puis me rendre raison, d'une manière satisfaisante, des différences qui existent dans la Table précédemment citée. Les effets d'ignition paraissent plus e dans les gaz électronégatifs que dans les

gaz combustibles. Mais les faits sont encore trop peu nombreux pour qu'on puisse les généraliser.

Je passe maintenant à l'examen des effets du circuit incandescent sur les différents gaz. L'incandescence était toujours portée au maximum, et j'avais soin ensuite de ramener graduellement chaque gaz à sa température initiale.

Quand les expériences étaient faites sur l'eau, l'eudiomètre était plongé dans un vase rempli d'eau distillée, recouverte à la surface d'une couche d'huile de 1 pouce d'épaisseur, *fig. 2*. Quand j'opérais sur le mercure, j'employais un tube courbé, *fig. 3*, dont la branche fermée plongeait dans l'eau ou l'huile, pour empêcher la fusion du verre.

Le bioxyde d'azote recueilli sur l'eau distillée me donne, dans la meilleure de mes expériences, une contraction de $\frac{1}{3}$ de son volume initial. Le résidu était de l'azote, et je trouvais de l'acide nitrique en dissolution dans l'eau. Sur le mercure, il en fut de même, avec la condition seulement que le métal était attaqué, et que les vapeurs d'acide hypoazotique étaient parfaitement visibles.

Protoxyde d'azote. — Il se décomposa en azote et oxygène, en augmentant de 0,35 de son volume primitif.

Acide carbonique. — Pas d'altération sensible.

Ammoniaque. — Ce gaz doubla de volume; l'eau ne l'absorbait plus, et l'analyse y trouva 3 volumes d'hydrogène et 1 volume d'azote.

Gaz oléfiant. — Ce gaz subit une légère contraction de volume, accompagnée d'un dépôt de charbon. Le résidu était de l'hydrogène et du gaz oléfiant; mais je ne pus arriver à une décomposition absolue.

Azote. — Pas d'altération.

Oxygène. — Légère contraction de volume, $\frac{1}{50}$ environ du volume primitif. Il était très-pur; il provenait d'un mélange de chlorate de potasse et de peroxyde de manga-

nèse, et aussi de la décomposition de l'eau au moyen de la pile ; ses propriétés n'avaient subi aucun changement. Il est probable que cette contraction est due à la présence d'une petite quantité d'hydrogène.

Chlore. — Recueilli sur l'eau, ce gaz donne d'épaisses fumées blanches. On voyait une poudre insoluble d'un jaune gris s'accumuler près des branches du circuit. Cette poudre paraissait de la même nature que les fumées blanches ; ce dépôt, insoluble dans les acides nitrique, chlorhydrique, sulfurique à froid, s'y dissolvait à la température de l'ébullition. Je n'ai pas encore soumis ce résultat à un examen approfondi.

Cyanogène. — Ce gaz fournit un dépôt semblable ; mais quand la température s'éleva, le mercure fut attaqué, et, au bout d'une heure d'incandescence, je fus obligé d'abandonner l'expérience. Ces deux gaz me paraissent exiger, à ce point de vue, une étude particulière.

Hydrogène. — Ce gaz subit une contraction de volume fort remarquable, $\frac{1}{10}$ environ de son volume initial. Ce résultat se présentait, et sur l'eau, et sur le mercure, mais cependant plutôt dans le premier cas que dans le second. Ce résultat avait lieu également avec le gaz provenant de l'emploi de l'eau distillée, du zinc et de l'acide sulfurique pur, ou bien du zinc ordinaire, de l'eau distillée et de l'acide sulfurique pur, ou enfin du zinc pur et de l'acide sulfurique pur. La diminution de volume était moins considérable quand, au moyen du vide, on avait expulsé l'air de l'eau. Dans les nombreuses expériences que j'ai faites à ce sujet, la contraction variait du $\frac{1}{10}$ au $\frac{1}{30}$ du volume primitif.

Après beaucoup de tentatives inutiles, je finis par découvrir la présence de traces d'oxygène, au moyen du phosphore, dont la combustion lente est parfaitement visible dans l'hydrogène. Cependant l'emploi du fil incandescent détermine une contraction ultérieure.

Après avoir fait bouillir de l'eau distillée pendant plusieurs heures, j'y ajoutai $\frac{1}{40}$ de son volume d'acide sulfurique pur; je la refroidis ensuite sous le récipient d'une machine pneumatique. Soumettant ensuite le liquide à l'influence de la pile, je recueillis immédiatement le gaz dans le tube eudiométrique : j'évitais ainsi les causes ordinaires d'impureté. L'hydrogène ainsi obtenu se contractait de $\frac{1}{76}$ de son volume. Préparé de la même manière, et mis au contact du phosphore, il dégageait des fumées blanches, et la contraction était de $\frac{1}{9}$ du volume primitif. La contraction due à l'influence du fil est d'environ trois fois le volume de l'oxygène mêlé à l'hydrogène. L'emploi du fil métallique suppose donc une absorption plus complète que celle qui est due au phosphore.

Les expériences récentes de M. Dumas sont de beaucoup les plus exactes que possède la science. Ce chimiste ne mentionne pas cependant l'existence de l'oxygène à l'état de mélange; il fait néanmoins une correction, à cause de l'air renfermé dans l'acide sulfurique employé. Quoi qu'il en soit, et tout en professant la conviction la plus profonde de l'habileté de M. Dumas, j'ai trouvé constamment dans l'hydrogène une telle tendance à s'emparer de l'oxygène, que je ne puis m'empêcher de conserver encore quelques doutes sur la question de savoir si nous possédons le véritable équivalent de l'hydrogène dans les limites qu'on peut attribuer à l'erreur.

Il est difficile d'imaginer comment on pourrait venir à bout de dépouiller entièrement l'hydrogène d'oxygène. Cependant les recherches de M. Dumas doivent être considérées comme l'approximation la plus exacte que nous possédions. Je n'ai pu découvrir dans l'hydrogène l'existence de l'azote; il est très-probable qu'il en existe aussi. L'oxygène provient-il d'une petite quantité d'air que le vide n'a pu complètement expulser? ou bien faut-il attri-

buer son origine à une portion de l'eau qui serait décomposée, mais dont l'oxygène ne serait pas absorbé par le zinc ? Ce sont là des questions que l'expérience seule peut résoudre. L'hydrogène et l'acide carbonique, mêlés à volumes égaux et soumis à l'influence du fil incandescent, subirent une contraction de 0,48 de leur volume primitif. Le résidu consistait en oxyde de carbone, et la légère contraction était due probablement à la combinaison subséquente de l'oxygène et de l'hydrogène, comme je viens de l'établir.

L'oxyde de carbone pur et dépouillé avec soin de l'acide carbonique, soumis à l'influence du fil incandescent sur l'eau distillée, augmente de $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{5}$ de son volume primitif. Cette augmentation dépendait de l'intensité de l'incandescence qu'il était fort difficile de maintenir à son maximum, à cause de la fusibilité des fils de platine à cette température.

Ce résultat n'avait pas lieu sur le mercure avec un gaz parfaitement sec. Je devais donc supposer la formation d'une petite quantité d'acide carbonique aux dépens de la vapeur aqueuse. En agitant le gaz avec de la potasse caustique, il revenait à son volume primitif; mais l'analyse démontrait alors qu'il était mêlé à un volume d'hydrogène égal au volume d'acide carbonique qui constituait l'augmentation. Ainsi, dans le premier cas, l'hydrogène enlevait l'oxygène au carbone, pour former de l'eau; dans le second, au contraire, l'oxyde de carbone s'empare de l'oxygène de l'eau, et met l'hydrogène en liberté.

En réfléchissant à cette expérience, il me parut évident que le platine incandescent rendait seulement instable l'équilibre chimique de la molécule, et que, si l'équilibre du mélange d'oxygène et d'hydrogène était à une certaine température plus stable que celui de l'eau, c'était cette dernière qui devait être décomposée.

Je crus alors pouvoir décomposer l'eau au moyen du

platine incandescent. Je pensais que , dans le cas où l'atmosphère de vapeur serait décomposée , si je pouvais , par un moyen quelconque , la supprimer momentanément , j'obtiendrais le mélange des deux gaz. Je croyais aussi , d'autre part , que si les masses avaient une influence , ainsi que les deux dernières expériences le prouvaient , il devait être possible de diviser le mélange au moyen d'un corps sans action sur chacun des deux éléments. Je ne devais plus avoir alors qu'à opérer une séparation mécanique , une espèce de filtration.

Après beaucoup de tâtonnements , je fixai un fil de platine à l'extrémité d'un tube recourbé semblable à celui de la *fig. 3* , et je le couvris d'asbeste , de manière à former un tampon autour du fil , à l'extrémité fermée du tube. J'espérais , en échauffant le fil de platine , faire sortir de l'amiante l'eau dont celui-ci était chargé , et qu'alors , sous l'influence de la capillarité , l'eau liquide descendrait doucement en gouttelettes , tandis que la vapeur ou le mélange des deux éléments séparés gagnerait la partie supérieure du tube. Mon attente fut trompée. Je songeai alors à rétrécir le tube au-dessus du fil de platine , en ne laissant que l'espace strictement nécessaire à la vapeur pour monter , à l'eau pour redescendre. L'appareil est représenté dans la *fig. 5*.

Lorsqu'on employait deux couples , l'air était d'abord expulsé , puis l'eau commençait à bouillir , et l'on voyait le fil devenir incandescent au milieu de la vapeur. En ce moment , on voyait se séparer et monter au sommet du tube de petites bulles d'un gaz permanent. Ce n'était pas , comme dans la décomposition ordinaire de l'eau , un dégagement continu de gaz ; le phénomène n'avait lieu que par saccades. Le gaz était un mélange d'oxygène et d'hydrogène. Tous ceux qui liront ou entendront le récit de cette expérience penseront que c'est un cas de la décomposition ordinaire de l'eau par l'électricité ; mais aucun de ceux qui ont vu l'expérience ne conserveront un moment cette idée. Je

vais essayer de développer quelques arguments contre cette dernière opinion.

Pour attribuer ce fait à la décomposition ordinaire par l'électricité, il faut supposer que le fil opposait au courant une résistance assez grande pour diviser celui-ci, de manière à faire passer l'excès de la charge dans l'eau qui tombait goutte à goutte.

1°. On employait de l'eau distillée, et seulement deux couples de la pile, insuffisants pour décomposer ce liquide.

2°. Il n'y avait point de décomposition jusqu'au moment de l'incandescence du fil ; et cependant il y avait une surface de liquide bouillant plus considérable, avant qu'après la période d'ignition.

3°. Dans une expérience analogue, on sépara le fil à son milieu. L'eau était chauffée au moyen d'une lampe à alcool. Là, le courant n'avait point de conducteur ; il était obligé de traverser le liquide, et cependant il n'y eut point trace de décomposition.

4°. Quand, au lieu d'huile, on employait de l'eau dans le vase enveloppe, les fils de cuivre, en traversant le liquide extérieur à la température de son ébullition, ne donnaient aucun indice de décomposition, tandis que, à l'intérieur, le fil incandescent déterminait la séparation du mélange.

5°. Afin d'empêcher l'eau de présenter au courant la plus courte distance à franchir, je répétai l'expérience avec un fil non interrompu, *fig. 6*. Le résultat fut le même, mais il est plus difficile de l'obtenir. Le scellement dans le tube est plus pénible ; le fil est plus prompt à s'éteindre et à se fondre. Cependant, avec des soins convenables, l'opération réussit également bien.

Je tentai ensuite d'appliquer la chaleur sans avoir recours à la pile ; je scellai un fil de platine à l'extrémité d'un tube courbé, et je dirigeai sur lui le dard d'un chalumeau : l'eau se mit à bouillir, mais en raison de la chaleur communiquée ; elle ne put échauffer convenablement le

métal. Il en fut de même pour l'or. L'éponge de platine, les faisceaux de fils de platine scellés dans le verre ne me donnèrent pas de meilleurs résultats.

Je revins alors à l'emploi de la pile. Je remplis, *fig. 7*, un tube d'eau bouillie, soigneusement purgée d'air au moyen du vide. Le tube fut renversé dans un vase de la même eau, et une lampe à alcool appliquée à son extrémité bouchée, de manière à remplir de vapeur la partie supérieure du tube. Je maintins alors le fil de platine pendant quelques secondes en incandescence : la communication fut interrompue, et la lampe retirée. L'eau remonta peu à peu. Il resta une petite bulle à l'extrémité du tube, et je fus satisfait de voir qu'au contact d'une allumette enflammée, cette bulle donnait lieu à une détonation. Je répétai l'expérience en faisant durer plus longtemps l'incandescence, mais sans pouvoir augmenter le volume du gaz au delà d'une quantité fort limitée.

Je recommençai l'expérience en transvasant la bulle dans un autre tube ; chauffé de nouveau, le fil de platine déterminait la formation d'une autre bulle qui fut transvasée de la même manière. Le gaz placé dans un eudiomètre se contracta, après détonation, de 0,35 de son volume primitif ; le résidu était de l'azote. Quelquefois, dans plusieurs opérations subséquentes, il y avait une trace d'oxygène.

Dans ce cas, la décomposition ordinaire est hors de question. Le fil était incandescent dans une atmosphère de vapeur sèche, s'il est permis d'employer cette expression. Si ce n'est pas un effet de la chaleur, ce doit être un nouveau mode d'action de l'électricité, ou au moins un mode d'action inconnu jusqu'à présent.

J'essayai ensuite de faire passer une série d'étincelles électriques au travers de la vapeur d'eau, *fig. 8*, l'eau ayant été soigneusement purgée d'air avant l'expérience. Les étincelles avaient une couleur rouge cramoisi. En refroidissant le tube, on y aperçut une bulle qui détonait au contact de l'allumette.

Persuadé que ces résultats étaient un simple effet de la chaleur, j'essayai une fois encore de les reproduire au moyen de la chaleur seule. Je me procurai un tube d'argent de 9 pouces de long et de 0^{po},4 de diamètre; à son extrémité supérieure était soudée une tête en platine munie d'un petit tube en platine également, *fig. 9*, soudé et fermé à l'or. L'appareil fut rempli d'eau convenablement préparée; celle-ci fut ensuite soumise à l'ébullition pour chasser l'air adhérent aux parois. Le tube fut alors renversé et chauffé à son extrémité supérieure par la flamme d'un chalumeau; en le renversant sous l'eau, je recueillis une petite bulle donnant lieu à une légère détonation, au contact de l'allumette. En dernier lieu, je mis cet appareil hors de service en le chauffant au moyen du chalumeau à gaz.

Les expériences de M. Boutigny me faisaient espérer que je pourrais maintenir pendant quelque temps le platine dans un état convenable pour la décomposition que je voulais effectuer. Je fondis en un globule l'extrémité d'un gros fil de platine; j'avais tout prêt un tube rempli d'eau et renversé dans ce liquide au moment où le globule de platine arrivait à l'état de fusion; je rompis la communication, et plongeai dans l'eau le métal incandescent. Je répétai ces immersions à plusieurs reprises. Il s'élevait à chaque fois de petites bulles dans le tube; et quand j'en eus recueilli une quantité suffisante, j'analysai le gaz. Il laissait 0,4 de résidu: c'était, comme d'habitude, de l'azote avec une trace d'oxygène.

En rendant le platine négatif et le charbon positif, on obtient un résultat tout à fait différent. Le charbon est, comme on sait, transporté sur le platine; et, dans ce cas, le gaz était mêlé d'hydrogène carboné et d'acide carbonique. Ainsi, quand le platine est négatif, il se dégage beaucoup d'acide carbonique; est-il positif, il ne s'en forme pas trace. Bien plus, en renversant les pôles, le charbon est enlevé instantanément, et le platine reprend son poli.

Dans

ne servait qu'à échauffer le platine,

et, aussitôt la température convenable obtenue, on interrompait la communication. Je répétai l'expérience en employant le chalumeau à gaz, et j'obtins le même résultat; je pus ainsi recueillir un demi-pouce cube de gaz. Le résidu de la détonation n'était autre chose que de l'azote.

En suivant les détails de l'expérience, je remarquai d'abord qu'il y avait formation de quelques bulles, puis que l'eau prenait l'état sphéroïdal; bientôt un sifflement se faisait entendre, et une seule bulle passait dans le tube. J'examinai séparément le gaz avant et après l'intervalle de repos. Je me servais de deux tubes A et B préparés d'avance. Le tube A recevait les premières petites bulles; et aussitôt que leur dégagement avait cessé, il était remplacé par le tube B; le tube A renfermait tout le gaz détonant, et ne laissait que 0,2 de résidu. Le tube B ne renfermait que de l'azote avec une trace d'oxygène.

Afin d'examiner l'effet produit par un métal oxydable dans les mêmes circonstances, je fis fondre au chalumeau à gaz le bout d'un gros fil de fer; je le plongeai dans l'eau et recueillis le gaz. Il n'y eut pas de dégagement d'oxygène, ou au moins il n'y en eut pas plus que je n'en ai toujours trouvé mélangé à l'hydrogène.

Je m'attachai alors à déterminer un dégagement continu de gaz du sein de l'eau soumise à l'action seule de la chaleur: l'appareil, *fig. 10*, m'en fournit les moyens. *a* et *b* sont deux tubes en argent, longs de 4 pouces et de 0^{po},30 de diamètre, soudés par deux culots de platine à un tube plus mince en platine également. Ce tube était fait aux dépens d'un fil de $\frac{1}{8}$ de pouce de diamètre, foré dans sa longueur; le diamètre du trou était celui d'une grosse épingle. Le tube *a* est bouché à son extrémité, et l'on avait ajusté à l'extrémité de *b*, au moyen d'une bande de vessie convenablement appliquée, le tube recourbé *d*. Le tout est rempli avec de l'eau purgée d'air; et après avoir, au moyen de la chaleur, déterminé l'expulsion de l'air du tube *a*, on plonge dans une capsule d'eau bouillante l'extrémité du tube

de verre. On chauffe alors, au moyen d'une lampe à alcool, d'abord le tube *b*, puis le tube *a*, jusqu'à complète ébullition; aussitôt on lance sur le tube de jonction en platine le dard d'un chalumeau à gaz. Lorsque la température a atteint d'aussi près que possible le point de fusion du platine, le gaz se dégage en même temps que la vapeur, de manière à remplir l'appareil, et même à sortir au dehors: on peut alors le recueillir dans une éprouvette. L'une des bulles, au contact de l'allumette, donna lieu à une détonation sèche. Les 0,7 du gaz étaient un mélange d'oxygène et d'hydrogène; le résidu était de l'azote avec une trace d'oxygène.

Ceux qui ont essayé de priver l'eau de l'air qu'elle contient admettront sans difficulté le résidu d'azote ou d'azote et d'oxygène que fournissaient toutes mes expériences. De Luc démontra l'impossibilité pratique d'arriver à une séparation absolue, et Priestley en vint à croire que l'eau était susceptible de se transformer en azote.

Il m'est arrivé de retirer d'une eau qui avait été soigneusement privée d'air par les méthodes ordinaires les $\frac{3}{4}$ de son volume en azote; mais comme l'eau avait bouilli sous une longue colonne d'huile, il est probable que, s'il y avait eu de l'oxygène, il eût été absorbé par l'huile. J'ai toujours trouvé cependant que la quantité d'oxygène décroît à mesure que l'ébullition se prolonge.

Je crois pouvoir regarder comme démontré que le platine, soumis à une chaleur intense, décompose l'eau. Plusieurs considérations fort importantes se rattachent à ce fait. On peut espérer en voir sortir une heureuse application pour la production du gaz de l'éclairage. L'état sphéroïdal paraît être une sorte d'intermédiaire entre l'ébullition ordinaire et celle qui détermine la décomposition de la vapeur d'eau: aussi est-ce probablement un état de tension polaire, semblable à celui qui existe dans un couple voltaïque avant le dével... des deux électricités.. Cette expérience

découvre, de plus, une relation nouvelle entre la chaleur, l'électricité et l'affinité chimique. Jusqu'ici beaucoup de phénomènes électriques pouvaient être déterminés par la chaleur et les réactions chimiques ; de plus, l'électricité était la seule force capable de résoudre l'eau et beaucoup d'autres combinaisons en leurs éléments respectifs. L'emploi du platine incandescent vient détruire cette exception, en montrant que la chaleur seule peut produire un effet tout semblable.

Toutes les analogies connues et admises dans la science nous portent à croire qu'à une certaine température, la vapeur n'existe plus comme eau ou comme vapeur aqueuse, mais qu'elle se décompose en ses éléments gazeux. Si donc il existe des planètes dont les conditions comportent une chaleur intense, il faut que leur atmosphère soit formée de substances totalement différentes de celles qui constituent la nôtre.

Il est singulier qu'on ait jusqu'à présent négligé l'étude des phénomènes dus à l'ignition voltaïque, s'il est permis d'user de cette expression. Il est vrai que, jusqu'à une époque récente, l'imperfection des instruments était un obstacle qu'on ne pouvait surmonter. Davy fit plusieurs expériences sur la décharge électrique, qu'on peut considérer comme l'une des sources de chaleur les plus intenses ; mais je ne connais de lui que deux expériences sur l'ignition voltaïque : l'une, faite dans le vide pour déterminer la loi du rayonnement de la chaleur ; et l'autre, dans laquelle l'immersion d'un fil incandescent dans l'eau lui démontra que la conductibilité était en raison inverse de la température.

J'ai fait de nombreuses expériences sur la décharge de la pile dans divers métaux. Quand le milieu est de nature à avoir, sur la substance des pôles, une action chimique, les phénomènes sont ceux qui caractérisent une ignition intense, en même temps que la matière est vaporisée et se condense à la surface du vase où l'opération a lieu. En

examinant quelques-uns de ces dépôts, j'ai reconnu qu'ils étaient formés de métaux purs, réduits en une poudre extrêmement fine. Le zinc, entre autres, est dans ce cas.

Quant au charbon, il n'y a que peu ou point de dépôt; mais il abandonne de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène longtemps après qu'on ne pourrait plus croire à la possibilité de la présence de l'eau. Au bout de huit ou neuf heures, il y avait encore production de gaz; ce qui paraît continuer tant qu'il reste un fragment de charbon.

Supplément.

Comme la décomposition de l'eau, qui fait l'objet de ce Mémoire, est déterminée par le platine à l'état d'incandescence, on pourrait attribuer ce phénomène à l'une de ces causes obscures qu'on appelle *force catalytique*. Quoi qu'il en soit, rien n'est changé à l'importance ou à la nouveauté des faits que j'ai signalés, qu'on les considère comme dus à une action catalytique ou à celle de la chaleur. Si c'est une action de catalyse, c'est précisément l'inverse de ce qui a lieu ordinairement, le platine ayant servi jusqu'à présent à combiner les corps, et non pas à les décomposer. L'action catalytique du platine facilitera la combinaison des corps doués préalablement d'une affinité réciproque; la même action déterminera la décomposition des combinaisons dont les éléments n'ont qu'une affinité réciproque extrêmement faible, ou se trouvent dans un état d'équilibre instable, comme l'eau oxygénée de M. Thenard. On peut, du reste, dire tout aussi bien que la chaleur affaiblit l'affinité des éléments de l'eau, au point de permettre à la force catalytique de les séparer.

Je m'occupai ensuite de quelques expériences pour déterminer si le platine était le seul corps capable de produire cette décomposition. Je fondis à la pile un globule d'osmiure d'iridium de la grosseur d'un petit pois; j'y soudai, par le même point, un autre dont le volume était environ

le quart du premier, et j'y fixai un gros fil de platine. L'addition du second globule avait pour objet d'empêcher la fusion du fil de platine et le contact de ce dernier métal avec le récipient, ou enfin son alliage avec la substance soumise à l'action directe de la chaleur. On pouvait ainsi porter à l'incandescence le gros globule ; tandis que le petit, grâce à la minceur du collet qui les unissait, n'était qu'à la température du rouge blanc, et que le fil de platine était à peine rougi. L'eau préparée comme précédemment, et soumise à l'expérience faite dans ces conditions, abandonna un mélange de gaz, laissant pour résidu de l'azote avec quelques traces d'oxygène : en somme, l'effet produit fut inférieur à celui du platine.

En employant le palladium de la même manière, j'obtins de l'hydrogène mêlé d'oxygène en quantité minime, et l'eau fut souillée par l'oxyde du métal.

J'essayai alors la silice et d'autres corps oxydés ; les résultats ne furent pas satisfaisants. Je fondis au chalumeau un sphéroïde de silice ; après l'avoir plongé dans l'eau chaude et refondu de nouveau, la surface se boursouflait en laissant passage à quelques bulles de vapeur. Dans la plus longue expérience, le gaz dégagé renfermait les 0,15 de son volume d'oxygène et d'hydrogène : il est probable que l'eau cause sur la silice une action hydratante qui s'oppose à la réussite de l'opération.

De son côté, M. de Grotthus, en s'occupant de l'influence du vide sur la tendance des gaz à se combiner, a obtenu des résultats qui confirment les opinions que j'ai émises.

D'après lui, un mélange de gaz, chlore et hydrogène, hydrogène et oxygène, raréfié, soit par une chaleur ménagée, soit au moyen du vide, ne s'enflamme point par l'étincelle. M. de Grotthus paraît considérer la combinaison du gaz sous l'influence de l'étincelle comme l'effet d'une compression soudaine ou d'un rapprochement molé-

culaire , certains atomes venant à tomber dans leur sphère d'attraction réciproque par la dilatation subite des autres. Les expériences de ce physicien confirment l'opinion qui assimile la chaleur aux autres forces ou causes de mouvement , et qui considère l'affinité chimique comme ayant à lutter contre une force physique de répulsion.

Lorsqu'on poursuit la série des déductions tirées de la décomposition de l'oxyde de chlore à de basses températures, de l'ammoniaque, des oxydes métalliques, et enfin de l'eau à des températures de plus en plus élevées, il semble qu'on arrive à établir une loi générale d'antagonisme entre la force répulsive de la chaleur et l'affinité chimique.

Les dépôts fournis par le chlore , soumis à l'analyse , présentent , bien qu'avec une couleur différente, les propriétés du protochlorure de platine. La majeure partie du chlore passe à l'état d'acide chlorhydrique aux dépens de la vapeur aqueuse , et est absorbée par l'eau. L'expérience terminée , le volume est réduit de moitié , et le résidu consiste en oxygène. Ce fait me conduisit à essayer l'action du platine sur le bromure et le chlorure d'iode , *fig. 5*. Le tube était rempli par le liquide , et son extrémité plongeait dans un vase renfermant la même substance. En chauffant le fil de platine , il se dégagait un gaz permanent qui , à ma grande surprise , se trouva être de l'oxygène. Je recueillis dans une expérience un demi-pouce cube de gaz d'un égal volume de chlorure d'iode. Je recommençai avec un tube de 5 pieds de long , courbé deux fois à angle droit. Une petite quantité du liquide fut placée dans la partie qui contenait le fil , et les angles furent plongés dans l'eau froide. Il arriva bientôt que le métal et le verre furent également attaqués. Cette difficulté , semblable de tout point à celle qui empêche l'isolement du fluor , m'a jusqu'à présent arrêté. Je compte cependant reprendre ces expériences.

Comme le chlorure d'iode est décomposé par l'eau , il ne peut en décomposer une quantité notable ; mais il reste tou-

jours à savoir si l'oxygène provient d'une petite quantité d'eau préexistante, ou bien d'une décomposition analogue à celle des peroxydes. En terminant je désire attirer l'attention sur ces phénomènes particuliers de décomposition de l'eau par l'électricité. En exceptant les métaux fondus, je ne connais pas de liquide qui ne dégage un gaz permanent sous l'influence du platine incandescent, de l'étincelle électrique ou du courant voltaïque. Le phosphore, le soufre, les hydrocarbures, les acides, les sels, l'eau, les chlorure et bromure d'iode abandonnent tous un corps gazeux.

J'espère, dans tous les cas, que l'appareil décrit *fig. 5*, et les nombreuses applications de l'incandescence voltaïque qui en seront la conséquence, promettent à la science de nouvelles méthodes et des moyens plus puissants d'arriver à pénétrer les mystères de la constitution moléculaire des corps. Puissent-ils, entre les mains d'opérateurs habiles, mener à de nombreux résultats aussi remarquables par leur nouveauté que par leur importance !



SUR LA THÉORIE DE LA ROSEE (Lettres à M. ARAGO);

PAR M. MELLONI.

PREMIÈRE LETTRE.

Les violentes attaques dirigées dans ces derniers temps contre la théorie de Wells m'ont engagé à reprendre l'étude de la rosée. Après une série fort longue d'observations et d'expériences souvent interrompues et reprises, je crois être parvenu à une solution très-nette de toutes les questions qui se rapportent à cet intéressant phénomène : le Mémoire où elles sont développées vient d'être lu à notre Académie des Sciences, qui a eu la bonté de s'en occuper pendant trois

séances successives. Je vais vous en donner un extrait, avec prière de le communiquer à l'Institut. Vous verrez, mon illustre ami, qu'*il y avait quelque chose à faire*; mais les observateurs qui se sont rués avec tant d'acharnement sur le principe de Wells étaient animés d'un esprit si aveuglément hostile, que, loin de chercher ce quelque chose qui manquait, ils ont voulu tout abattre, tout anéantir, pour faire paraître (qui le croirait?) le vieux fantôme du soulèvement de la rosée !

Après les expériences de Wells, on pouvait bien admettre en toute sûreté, je crois, que la rosée ne surgit pas de la terre, qu'elle ne tombe pas non plus du ciel, et qu'elle se forme par la vapeur élastique et invisible répandue dans l'espace qui environne les corps; et c'est ainsi que nous l'avons tous compris, en attribuant, avec le physicien que je viens de nommer, la précipitation de la vapeur aqueuse au froid résultant du rayonnement calorifique des corps vers le ciel serein. D'après cette manière de voir, les feuilles végétales, le bois, le verre, le vernis, le noir de fumée se couvriraient de rosée, parce qu'ils laissent sortir facilement la chaleur, et se refroidissent considérablement en présence du ciel; et les métaux se conserveraient secs, à cause de la difficulté qu'ils éprouvent à vibrer leur chaleur vers les régions supérieures de l'atmosphère. Et, réellement, on observe une grande différence entre les indications d'un appareil thermoscopique, lorsqu'on lui présente successivement un vase de métal poli plein d'eau bouillante, et un vase exactement pareil dont les parois sont couvertes de vernis ou de noir de fumée, la seconde action étant beaucoup plus énergique que la première. La déduction est juste; mais il faut avouer qu'elle peut fort bien ne pas paraître nécessaire, inévitable aux yeux de tout le monde. En effet, Bénédict Prevost, et Saussure avant lui, attribuaient à une force électrique le manque de rosée sur les métaux; Leslie expliquait le phénomène par une répulsion particulière que

les surfaces métalliques exercent sur la vapeur aqueuse, et les partisans actuels de la théorie évoquée du soulèvement s'en rendent compte par la chaleur et l'électricité dégagées dans l'action chimique des métaux sur les molécules de cette même vapeur, au moment de leur passage à l'état liquide.

Pour montrer que ces différentes hypothèses ne sauraient se soutenir, je prends d'abord trois thermomètres gradués sur tige ; je passe dans chaque tube un bouchon de liège, et je l'arrête d'une manière stable à 5 ou 6 millimètres du réservoir. Ce bouchon sert de point d'appui aux deux parties de l'armure métallique dont j'enveloppe mes thermomètres destinés aux expériences de refroidissement nocturne : la première est un petit vase d'argent ou de cuivre, fort mince, pareil à un dé à coudre dont la surface est lisse et polie, et les dimensions assez grandes pour contenir le réservoir de l'instrument ; la seconde se compose d'un cylindre en fer-blanc, fermé par un bout, ouvert à l'autre extrémité, servant d'enveloppe au tube gradué. Les deux pièces métalliques (que l'on peut ôter et remettre avec la plus grande facilité) se maintiennent aisément en place par le frottement et l'élasticité du liège.

Imaginez maintenant trois récipients évasés en fer-blanc, portant une ouverture latérale par où l'on puisse introduire, tout près du fond, les réservoirs armés des trois thermomètres, en laissant les tiges et leurs enveloppes horizontalement disposées en dehors ; imaginez ces récipients soutenus par de minces tubes de métal, munis de couvercles de la même matière, le tout exposé à l'air libre par une nuit calme et sereine ; et, en admettant que l'une des armures thermométriques soit noircie, les deux autres à l'état naturel, et les récipients tantôt ouverts et tantôt fermés, vous aurez une idée des expériences qui m'ont servi à comparer le rayonnement nocturne de l'argent à celui du noir de fumée. En effet, supposons d'abord les récipients fermés : nos trois thermomètres marquent alors la même tempé-

rature. Laissons ensuite fermé l'un des vases contenant les thermomètres métalliques, et découvrons les deux autres : il faudra des instruments très-sensibles et des comparaisons très-précises pour observer et mesurer le mouvement extrêmement léger de baisse qui se produit chez le thermomètre métallique que l'on a mis en présence du ciel ; mais le thermomètre noirci baissera à vue d'œil, et, après quelques minutes, il marquera 3 à 4 degrés moins que le thermomètre du vase fermé : preuve évidente que cette différence est due au rayonnement calorifique que l'armure noircie vibre vers le ciel, et pas du tout au contact de l'air extérieur, qui a lieu également sur elle et sur l'armure de métal poli de l'autre thermomètre découvert.

Mon Mémoire contient le détail de toutes les précautions qu'il a fallu prendre pour obtenir les degrés comparés de froid, dus au rayonnement de l'argent et du noir de fumée. Les résultats définitifs ont confirmé, d'une manière frappante, le fait énoncé dernièrement à l'Académie par MM. de la Provostaye et Desains, savoir : que le pouvoir émissif des métaux est beaucoup moindre qu'on ne l'avait cru jusqu'à ce jour, d'après les expériences de Leslie, Dulong et Petit (1).

(1) Le rayonnement du noir de fumée étant égal à 100, l'argent laminé rayonnerait, d'après mes expériences, comme 3,026. MM. de la Provostaye et Desains trouvent 5,37 pour l'argent précipité chimiquement sur le cuivre, et 2,10 lorsque ce précipité est poli au brunissoir; d'après eux, le pouvoir émissif de l'argent à peine sorti du laminoir est 2,94; et 2,38 celui de l'argent laminé et bruni.

Des observations, faites en 1838, m'avaient conduit à la conséquence, que la différence de force rayonnante manifestée dans la fameuse expérience des deux parois du cube de Leslic, l'une lisse et polie, et l'autre rendue plus ou moins raboteuse par des rainures, ne provenait point, comme on le croyait alors généralement, d'une variation dans l'état mécanique des deux surfaces, mais d'un changement dans le degré de densité résultant de l'opération au moyen de laquelle on transforme la surface lisse en surface raboteuse. Cette proposition me parut dès lors parfaitement démontrée par les trois faits suivants : 1° la variation de pouvoir émissif due aux rayures ne se mo

Des appareils thermoscopiques semblables à ceux que je viens de décrire, ayant les armures couvertes de vernis, de plombagine, de colle de poisson, de sciure de bois, de sable, de terre et de feuilles de plantes, ont constamment indiqué

ou polis, rayonnent toujours avec la même énergie; 2^o l'argent fondu et lentement refroidi dans les moules de sable, poli à l'huile et au charbon recuit, et ensuite rayé au diamant de manière à comprimer et condenser le fond des rayures, diminue au lieu d'augmenter sa force rayonnante en passant de l'état poli à l'état raboteux; 3^o cette même espèce d'argent fondu et poli devient beaucoup moins rayonnante étant battue sur l'enclume ou passée au laminoir.

Or il est facile de voir que les expériences des habiles physiciens ci-dessus mentionnés fournissent des résultats tout à fait analogues et démontrent, par conséquent, la même chose : car l'argent précipité chimiquement sur le cuivre, étant beaucoup moins dense que l'argent laminé, et celui-ci étant inférieur en densité à l'argent bruni, cette dernière propriété, d'après les nombres qui précèdent, est en sens inverse des pouvoirs émissifs correspondants.

L'unique différence entre les deux démonstrations du principe, c'est que mes mesures se rapportaient au pouvoir émissif le plus intense de l'argent, tandis que celles de MM. de la Provostaye et Desains sont relatives au pouvoir émissif de l'argent et d'autres métaux rapportés à celui du noir de fumée.

C'est peut-être à cette différence inaperçue, ou à quelque autre donnée inexacte, que l'on doit attribuer l'erreur historique contenue dans la Note présentée par ces messieurs à l'Académie. Selon eux, le rapport admis jusqu'à ce jour entre les pouvoirs rayonnants des métaux et du noir de fumée résulterait, non-seulement des expériences de Leslie, mais aussi des miennes et de celle de Petit et Dulong. Il est vrai que Dulong et Petit ont trouvé des nombres peu différents du rapport attribué par Leslie aux pouvoirs rayonnants des métaux et du noir de fumée : quant à moi, je ne me suis point occupé de ce genre de recherches. Les seules questions sur le rayonnement calorifique considéré à son origine, qui me parurent quelque peu éclairées, au moyen de l'expérience, pour pouvoir captiver un instant l'attention des physiciens, furent : l'action ci-dessus mentionnée des aspérités de la surface du corps chaud, et l'action de la couleur, toutes les deux résolues négativement; plus, l'influence que l'épaisseur de la couche superficielle d'où partent les radiations intérieures exerce sur l'intensité du rayonnement; influence qui m'a paru suffisante pour rendre compte de l'énorme différence qui existe entre le pouvoir émissif des métaux et celui des autres corps. Quant à la valeur de ces deux pouvoirs et de leur rapport numérique résultant de mes expériences, chacun peut aisément se convaincre qu'il n'en a jamais été question dans mes Mémoires.

un abaissement fort sensible de température avant de se mouiller de rosée : l'intervalle a été quelquefois de plusieurs heures ; souvent aussi il y a eu abaissement de température sans précipitation de vapeur à aucune époque de la nuit. Ce dernier phénomène s'est produit d'autant plus fréquemment, que les thermomètres étaient placés à une plus grande distance du sol. En opérant à une certaine élévation, on peut donc supprimer ou retarder à volonté le dépôt de la rosée sur les corps, et constater parfaitement qu'il suit toujours, *et ne précède jamais*, la production du froid. Quant aux armures métalliques polies de mes thermomètres, jamais je ne les ai vues couvertes de vapeur aqueuse condensée, par des nuits fort humides, lorsqu'il n'y avait dans l'atmosphère même aucune trace de brouillard.

Ainsi, la rosée proprement dite exige toujours un certain refroidissement dans le corps qu'elle doit baigner, et les métaux exposés à l'aspect du ciel serein ne se couvrent pas de rosée, parce qu'ils ne se refroidissent que d'une quantité excessivement faible. Mais ne pourrait-il pas y avoir d'autres forces qui empêchassent la précipitation ou l'accumulation de la rosée sur les métaux ? En d'autres termes, le faible rayonnement des métaux est-il réellement la seule et véritable cause en vertu de laquelle ces substances ne se mouillent jamais de rosée ?

Voici une expérience qui me semble résoudre définitivement la question, et qui démontre en même temps l'erreur des hypothèses du soulèvement et de la chute de la rosée, ainsi que la vérité du principe de Wells.

Sur un disque de fer-blanc d'une seule pièce, aussi large et aussi mince que possible, je trace un cercle concentrique, d'un rayon égal à un tiers de celui du disque, et je le couvre d'une couche épaisse de vernis. Je découpe ensuite, sur une autre feuille de fer-blanc, un second disque de 10 millimètres large que le cercle verni ; et, ayant fait souder à perpendiculairement à la surface, l'ex-

trémité d'un fil de fer de la grosseur de 2 millimètres et d'une longueur de 2 à 3 décimètres, terminé en pointe à l'extrémité libre, je perce le grand disque d'une petite ouverture centrale et j'y introduis le fil de fer, du côté de la surface vernie. La pièce mobile est alors poussée le long de ce fil jusqu'à ce que sa distance au petit disque soit réduite à 5 millimètres environ, puis fixée dans cette position au moyen de quelques gouttes de soudure.

Les deux lames, ainsi réunies en un seul système, sont transportées le soir au milieu des champs, et abandonnées pendant quelques instants à elles-mêmes dans une position horizontale, et loin du contact de tout autre corps. Si la nuit est calme et sereine, on voit alors se produire, à la surface du grand disque, des phénomènes de rosée faciles à prévoir.

Il suffit, en effet, de rappeler que dans la position où nous supposons les deux disques, le plus petit est en haut; et comme son rayon a 5 millimètres de moins que le cercle verni du grand disque inférieur, il s'ensuit qu'une bande annulaire de ce cercle, ayant 5 millimètres de largeur, débordera tout autour de la projection verticale du toit formé sur lui par le petit disque métallique supérieur. Or il est clair que cette bande rayonnera vers le ciel, abaissera sa température, se couvrira de rosée, et propagera peu à peu le froid et la rosée consécutive du côté du centre et du côté de la circonférence. La propagation ira cependant beaucoup plus loin dans ce dernier sens, car les points refroidis par communication se refroidiront par rayonnement lorsqu'ils seront couverts de rosée, tandis que les points vernis placés sous le petit disque ne pourront guère se refroidir que par le contact. Effectivement, la partie centrale du cercle verni reste toujours sèche, et la zone métallique qui l'environne se mouille jusqu'au bord, si l'atmosphère est excessivement humide.

Mais ce que l'on ne saurait peut-être prédire au premier

abord, c'est la reproduction exacte des mêmes apparences sur la surface du grand disque tournée vers le sol. La rosée commence par se montrer sur cette surface, dans les points opposés à la petite bande annulaire extérieure du vernis, et l'on aperçoit un léger cercle blanchâtre qui, paraissant tout à coup sur le champ obscur du métal poli, rappelle la formation des images daguerriennes ; ce cercle se renforce ensuite et se dilate peu à peu, arrive quelquefois jusque sur les bords, et n'atteint jamais la partie centrale, qui conserve toujours sa sécheresse et son brillant métallique, comme la portion correspondante de l'autre côté du disque, et le petit toit circulaire qui la recouvre sans la toucher.

Cette expérience si simple, si économique et si facile à répéter par ceux-là même qui n'ont jamais manié un instrument de physique, est pour ainsi dire un résumé parlant des discussions des physiciens sur l'origine et la nature du météore nocturne dont nous nous occupons actuellement. La rosée tombe-t-elle du ciel ? Non, puisque le disque supérieur est toujours sec, et la plus grande partie du disque inférieur mouillée. S'élève-t-elle du sol ? Pas davantage ; car si la partie mitoyenne de la surface du grand disque tournée vers la terre est couverte de rosée, il y a toujours près du centre un espace sec et brillant. Les métaux repoussent-ils la vapeur aqueuse qui constitue la rosée, ou causent-ils son évaporation à mesure qu'elle précipite leur surface ? Ni l'un ni l'autre, puisque nous voyons des parties métalliques fortement mouillées, et d'autres parties parfaitement sèches.

L'apparition première de la rosée sur la bande découverte de vernis, et sa propagation successive aux parties adjacentes et opposées du grand disque, rapprochées de l'abaissement de température qui se développe sur les armures vernies des thermomètres exposés à l'air libre, prouve enfin que la rosée est une pure conséquence du rayonnement nocturne que les corps doués d'un grand pou-

voir émissif le degré de froid nécessaire à la condensation de la vapeur aqueuse élastique et invisible répandue dans l'atmosphère.

Ainsi, tous ces faits concordent parfaitement avec la théorie de la rosée adoptée par les auteurs de physique et de météorologie. Dans une seconde Lettre, j'exposerai d'autres faits qui ne sauraient guère s'expliquer au moyen de cette théorie, mais qui se rattachent cependant très-heureusement au principe de Wells par des considérations que j'aurai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie.

DEUXIÈME LETTRE.

Je vais développer dans cette seconde Lettre la proposition que j'énonçais en terminant la première : c'est-à-dire que si l'on peut mettre tout à fait hors de doute le principe de Wells sur l'origine de la rosée, il est cependant impossible de se rendre compte de tous les phénomènes thermométriques et hygrométriques qui se produisent de nuit, lorsque le ciel est serein et l'atmosphère tranquille, à moins de prendre en considération une nouvelle circonstance entièrement négligée jusqu'à ce jour, malgré son extrême importance dans le refroidissement nocturne des corps. Mais auparavant permettez-moi quelques observations sur deux séries d'expériences que les partisans du soulèvement de la rosée ont mises en avant, avec la prétention qu'elles suffisent à elles seules pour renverser toutes les théories de ce météore basées sur le rayonnement calorifique.

On a pris un certain nombre de thermomètres égaux, autant que possible, en volume et en sensibilité : quelques-uns ont été enduits de noir de fumée, de vernis, d'encre de Chine ; d'autres, dorés, argentés, couverts de feuilles de plantes, d'étain, de cuivre. Ces instruments ainsi préparés, exposés au milieu des champs pendant une nuit calme et

sercine, marquèrent d'abord des températures quelque peu différentes ; mais après un certain intervalle de temps, ils finirent par se mettre tous à peu près d'accord. L'expérience fut variée d'une autre manière. A l'extrémité de cylindres de verre plantés dans le sol on fixa des plateaux de zinc, de cuivre, de verre ; chacun de ces plateaux portait au centre une cavité où plongeait le réservoir d'un thermomètre, dont le tube, soutenu par un fil de fer, s'élevait verticalement au-dessus de la surface supérieure : un thermomètre librement suspendu entre les plateaux était destiné à mesurer la température de l'air. Ici, comme tantôt, les appareils, mis en expérience à l'entrée de la nuit, indiquèrent des différences calorifiques qui disparurent plus tard ; en sorte que, aux premiers crépuscules du jour suivant, tous les thermomètres furent trouvés à des hauteurs sensiblement égales.

Ces faits, publiés avec un air de triomphe par les irréconciliables ennemis du principe de Wells, leur parurent complètement décisifs ; et, dès lors, ils soutiennent que *le prétendu froid nocturne des corps indispensable à la formation de la rosée est une pure chimère, une illusion couronnée !* Pour moi, je dis que si l'on veut voir là dedans de l'imaginaire et du fantastique, il faut le chercher dans le raisonnement dont on s'est servi pour en tirer une pareille déduction : car les expériences de ces messieurs furent faites près du sol, dans un air chargé d'humidité ; tous les tubes des thermomètres étaient découverts, et, dans la dernière expérience, les réservoirs thermométriques communiquaient, par l'intermède des plateaux, avec les cylindres qui servaient de soutien aux appareils. Or le verre dont ces tubes et ces cylindres se composaient rayonne considérablement, abaisse sa température, et communique le froid acquis aux corps qui le touchent : ceux-ci, étant placés au milieu d'un air fort humide, précipitent alors la vapeur aqueuse. On voit donc que l'eau rayonne et se refroidit

avec autant d'énergie que le verre, le vernis et le noir de fumée. Il n'y avait donc rien qui dût étonner, si les thermomètres en contact avec les lames ou les plateaux de métal marquaient, après quelque temps, la même température que les thermomètres entourés des substances les plus rayonnantes; et parce que des surfaces métalliques *que l'on trouva couvertes de rosée* étaient aussi froides que les surfaces vitrées ou noircies, il s'ensuivait bien que l'eau, le verre et le noir de fumée sont des corps doués de pouvoirs émissifs sensiblement égaux. Mais à moins de recourir aux fictions poétiques, on ne saurait jamais tirer logiquement de cette expérience, que les métaux se refroidissent, pendant les nuits calmes et sereines, autant que le noir de fumée et le verre.

Pour connaître le véritable état des choses, il faut donc proscrire le verre, et employer comme soutiens de minces tubes de fer-blanc, qui ne rayonnent presque point et tiennent les thermomètres suffisamment isolés de la chaleur du sol; il faut, en outre, armer toutes les parties des thermomètres avec des lames métalliques. Alors ces lames étant polies, le thermomètre donne la température très-rapprochée de l'air; et lorsque l'armure est vernie, noircie, en contact avec les feuilles végétales ou toute autre substance, on obtient, par une simple comparaison avec le thermomètre poli, le degré de froid engendré par le rayonnement de cette substance.

Au moyen d'instruments ainsi montés, je me suis assuré que les feuilles des plantes, le verre, le vernis, le noir de fumée, se refroidissent toujours pendant les nuits calmes et sereines, de 1 à 2 degrés au-dessous de l'air ambiant.

En voyant la faiblesse de ces refroidissements, on serait tenté de croire fort exagérés les abaissements de température de 7 à 8 degrés rapportés par Wilson et Wells. Mais si l'on considère que les différences obtenues par les deux physiciens anglais contiennent un élément étranger à la

question ; que les thermomètres destinés à la mesure de la température ambiante étaient élevés de 4 ou 5 pieds, tandis que les instruments enveloppés dans la substance rayonnante se trouvaient tout près du sol, il est facile de comprendre à quoi tient la grande divergence entre leurs résultats et les miens.

En effet, les expériences de Peclet ont démontré depuis fort longtemps, que la température de l'air décroît rapidement pendant les nuits calmes et sereines, lorsqu'on approche de la surface terrestre. *Le seul fait de ce décroissement* doit donc rendre la température de la substance rayonnante placée près du sol inférieure à celle de l'air où plonge le thermomètre soulevé de 4 ou 5 pieds ; en sorte que, dans cette disposition, la différence des deux instruments n'indique nullement le résultat cherché, savoir *le refroidissement du corps au-dessous du milieu ambiant*.

Il y a cependant une expérience de Wells où un thermomètre enveloppé de laine, étant mis au même niveau d'un thermomètre libre, donna un abaissement de température de 5°,3. Ici la laine s'était bien refroidie d'une quantité deux à trois fois plus grande que le noir de fumée de mes expériences ; et je savais cependant que le pouvoir émissif de la laine n'est pas supérieur à celui du noir de fumée.

Pour déterminer la cause de ce froid extraordinaire observé par Wells, il fallait d'abord le mettre tout à fait hors de doute. C'est pourquoi, ayant enveloppé l'armure d'un de mes thermomètres avec une touffe de laine, je l'exposai à l'extérieur avec deux thermomètres de même dimension, l'un desquels était couvert de noir de fumée, et l'autre conservait son brillant métallique : l'instrument descendit en quelques minutes deux fois plus que le thermomètre noirci. Un quatrième thermomètre enveloppé d'une égale quantité de laine condensée et pressée autour de l'armure métallique, moyennant quelques tours de fil de la même substance, donna un résultat intermédiaire entre les deux pré-

cédents. J'habillai enfin un cinquième thermomètre avec une double chemise de flanelle fine, et je le vis baisser encore moins que le quatrième. Je répétai les expériences en substituant le coton à la laine, et j'obtins des résultats tout à fait analogues. Alors je compris que la supériorité du coton et de la laine sur le noir de fumée, dans les phénomènes du refroidissement nocturne, tenait à une certaine modification introduite dans le pouvoir émissif de ces corps par la présence de l'air interposé entre leurs interstices.

Mais comment l'air peut-il augmenter le froid résultant de la radiation? La réponse est simple et claire. Nous savons, depuis bien des années, que le refroidissement nocturne des corps ne varie point avec la température de l'atmosphère. Ainsi, les capitaines Parry et Scoresby ont trouvé que, pendant les nuits calmes et pures des régions polaires, la neige se refroidit d'environ 9 degrés au-dessous de la couche d'air élevée de 4 ou 5 pieds, lorsque l'atmosphère se trouve à — 25 ou — 30 degrés, et lorsque sa température est tout près de zéro. M. Pouillet a vu le duvet de cygne descendre d'environ 7 degrés sous des températures de 0 degré et de 2°,5. J'ai pu m'assurer, de mon côté, que les thermomètres noircis ou vernis baissent d'une quantité constante, quelle que soit la température de la nuit. Maintenant on conçoit que les touffes de coton ou de laine étalées à la partie supérieure des réservoirs thermométriques soumis à l'action d'un ciel pur, après s'être refroidies par rayonnement, communiqueront le froid acquis à l'air environnant, qui, devenu plus lourd, descendra dans l'intérieur pour tomber ensuite sur le sol; mais il lui faudra toujours, à cet air condensé, un certain temps pour se dégager des obstacles qui l'arrêtent au milieu des fils. Ceux-ci se trouveront donc en présence d'un air plus froid qu'il n'était au commencement de l'expérience; et, comme *leur abaissement de température au-dessous du milieu ambiant doit se conserver invariable*, il faudra nécessaire-

ment qu'ils se refroidissent davantage. Cette augmentation de froid provoquera un nouvel abaissement de température dans le milieu ; l'abaissement de température du milieu, un nouveau refroidissement dans le corps rayonnant, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le poids acquis par l'air condensé le délivre des entraves qui s'opposaient à sa sortie de l'enveloppe.

Ce qui se passe chez les touffes de coton et de laine artificiellement placées autour des thermomètres doit se reproduire naturellement dans plusieurs circonstances. En effet, les plantes à feuilles velues sont plus froides que les plantes à feuilles lisses. La température de l'herbe, et autres plantes basses qui couvrent les champs, descend, en vertu de cette *réaction frigorigène de l'air*, bien au-dessous de celle des corps élevés, à cause du voisinage du sol qui soutient le milieu ambiant et le force à rester en présence des surfaces rayonnantes. Réellement la couche d'air où est plongée l'herbe de la prairie ne se tient pas immobile ; elle tourbillonne, au contraire, d'une manière tout à fait analogue à l'eau d'un vase placé sur le feu : les particules condensées par le froid des sommités de l'herbe descendent dans l'intérieur du pré, se réchauffent au contact de la terre, remontent vers les parties supérieures de l'herbe, et ainsi de suite. Mais il est clair que, malgré cet état d'agitation, elles finiront tout de même par baisser leur température ; et que, pour se maintenir constamment plus froide qu'elles de la même quantité, l'herbe devra se refroidir de plus en plus : ce qui provoquera un refroidissement graduel et une humidité croissante dans la couche d'air.

Je ne puis entrer ici dans les détails nécessaires pour montrer comment le principe de la réaction frigorigène de l'air sert à expliquer tous les faits qui précèdent et accompagnent l'apparition de la rosée dans les prairies, et une foule de phénomènes dont on n'avait pas bien pu se rendre compte. Mais votre perspicacité suppléera

aisément à mon silence, et il suffira de terminer par l'énoncé des principales questions traitées dans mon Mémoire, que j'aurai l'honneur de présenter bientôt à l'Académie.

Je dirai donc, qu'outre les difficultés auxquelles je crois avoir nettement répondu dans ces deux Lettres, mes nouvelles expériences sur le refroidissement nocturne et la rosée m'ont permis de comprendre parfaitement : 1° la distribution des températures sur l'herbe, que l'on trouve plus froide, de nuit, à l'intérieur qu'à la surface de la prairie; 2° l'inversion des températures ordinaires de l'atmosphère près de la surface terrestre; 3° la grande humidité de l'air aux environs des plantes, dès les premiers instants où la rosée commence à se déposer; 4° l'action nuisible du moindre souffle de vent; 5° la formation et l'accumulation de la rosée pendant tout le cours de la nuit; 6° sa propagation successive de bas en haut; 7° la faiblesse de la rosée sur les arbres, comparativement à l'herbe et aux plantes basses des champs; 8° la disposition des gouttelettes de rosée, qui a lieu quelquefois à la partie inférieure des plantes, pendant qu'elles se forment à la partie supérieure; 9° la proportion variable du météore dans les diverses saisons de l'année; 10° sa distribution générale sur la surface du globe; 11° la grande différence entre les températures diurnes et nocturnes de la zone torride; 12° l'absence de la rosée dans les petites îles de la Polynésie, et dans les vaisseaux naviguant au milieu des grandes mers; 13° sa formation abondante lorsque les vaisseaux approchent de certaines rives des continents; 14° le froid piquant qui se produit de nuit dans les plaines sablonneuses de l'Afrique centrale; 15° la congélation naturelle et artificielle des eaux peu profondes, lorsque la température de l'atmosphère est élevée de 5 à 6 degrés au-dessus de zéro, en tenant compte du fait irréfutable que l'eau ne se refroidit guère plus de 1°,5 par suite de sa radiation directe.

J'ajouterai, enfin, que le rôle joué par l'air stagnant dans

les phénomènes du refroidissement nocturne me paraît devoir modifier certaines données expérimentales sur lesquelles on s'est appuyé pour calculer la température de l'espace.



CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA FONCTION DES POISSONS ÉLECTRIQUES ;

PAR M. CH. MATTEUCCI.



Nous commencerons par résumer toutes les expériences rapportées sur la fonction électrique de la torpille et du gymnote.

1°. La décharge électrique de ces poissons dépend de leur volonté.

2°. Le développement d'électricité se fait dans des organes particuliers, lorsque les nerfs de ces organes sont excités d'une manière quelconque.

3°. Les nerfs de ces organes et le quatrième lobe du cerveau de la torpille, lorsqu'ils sont irrités, ne donnent lieu qu'à la décharge électrique : ce lobe et ces nerfs n'ont d'autre fonction, et ressemblent par là aux nerfs des sens et aux racines de la moelle épinière.

4°. Toute action extérieure qui est portée sur le corps du poisson électrique, et à la suite de laquelle l'animal donne la décharge, est transmise, par les nerfs du point irrité, au lobe électrique et aux nerfs de l'organe.

5°. Le courant électrique se comporte comme les autres actions stimulantes, c'est-à-dire qu'il ne produit que la décharge électrique lorsqu'il agit sur le lobe ou sur les nerfs électriques de l'organe ; son action semble seulement différer de l'action des autres agents stimulants par une plus longue persistance dans ses effets.

6°. Les circonstances qui modifient la fonction de

l'organe électrique agissent également sur la contraction musculaire.

7°. Il n'y a aucun changement dans la forme ni dans le volume de l'organe électrique pendant la décharge.

8°. La décharge électrique s'obtient encore quand la circulation du sang est suspendue dans l'organe, toutefois l'activité de cette fonction est proportionnelle à l'activité de la respiration et de la circulation dans le poisson.

9°. La décharge électrique ne persiste que dans certaines limites de température du poisson.

10°. La coagulation de l'albumine qui compose en grande partie la substance de l'organe électrique détruit sa fonction, de quelque manière que cette coagulation soit obtenue.

11°. Le poisson électrique qui a donné plusieurs décharges de suite cesse d'en donner, et reprend, par le repos, sa faculté.

12°. La décharge électrique peut être obtenue par une partie très-petite de l'organe détaché du poisson vivant, à la seule condition qu'on irrite d'une manière quelconque le filament nerveux qui s'y rend.

Voici les conclusions principales tirées d'un très-grand nombre d'expériences poursuivies pendant dix ans, et que je regarde comme étant établies avec la plus grande exactitude. A l'aide de ces conclusions, je tâcherai maintenant de donner la théorie physique de la fonction électrique des poissons. Pour ceux qui ont suivi avec attention la description de mes expériences, il n'est pas nécessaire que je rapporte ici les hypothèses qui ont été émises avant moi pour s'expliquer cette fonction.

Volta croyait que l'organe électrique était une espèce de pile, et que, pour donner la décharge, l'animal ne faisait qu'établir le contact entre les enveloppes externes et les parties internes de l'organe. Nous rappellerons ici que la décharge a lieu sans le moindre changement dans la forme de l'organe, et que cette décharge peut s'obtenir par une portion toute petite de cet organe.

D'autres physiiciens ont cru que l'organe électrique n'était qu'une réunion de spirales composées par les filaments nerveux et parcourues par le courant électrique pendant la décharge. Mais nous avons bien vu qu'il n'y a jamais de courant électrique dans les nerfs de l'organe.

Avant d'exposer nos idées, nous devons dire quelques mots de la structure anatomique de ces organes et de leur composition chimique.

C'est surtout aux travaux de M. Paul Savi, et plus récemment à ceux de M. Wagner, que nous devons la connaissance de la structure des organes électriques.

Tous ces organes paraissent être formés par des masses prismatiques ou cylindriques dont les axes sont disposés d'une manière différente dans les différents poissons électriques.

Dans la ~~torpille~~ torpille, les axes de ces prismes sont fixés, avec leurs extrémités, sur les faces dorsales et ventrales du poisson; dans le gymnote, les extrémités de ces prismes sont à la tête et à la queue de l'animal.

On ne connaît pas encore exactement la position de ces prismes dans le silure. Dans tous ces poissons, ces prismes ou colonnes sont renfermés dans une cavité respective formée par un tissu aponévrotique, remplie d'une substance homogène apparemment, et qui ressemble à une mucosité. Cette substance, examinée au microscope, contient une infinité de membranes très-minces, ou des *diaphragmes*, placées les uns sur les autres transversalement à l'axe de la petite colonne. Ces diaphragmes sont tous séparés entre eux, de sorte que chacune de ces petites colonnes peut être regardée comme étant formée par des cellules placées les unes sur les autres. Les rameaux nerveux pénètrent dans l'organe électrique en se subdivisant en un grand nombre de ramifications qui se répandent sur ces diaphragmes en forme d'éventail. Les terminaisons les plus fines de chaque fibre nerveuse élémentaire ont été trouvées, par Wagner, de $\frac{1}{400}$ d'un millimètre mètre.

En g ces ramifications répandues sur les

diaphragmes se trouvent ainsi placées sur des plans transversaux aux axes des prismes. La substance qui remplit les cellules est formée de $\frac{2}{10}$ d'eau et de $\frac{1}{10}$ d'albumine, avec quelques traces de sel marin. Suivant toute probabilité, cette composition que j'ai trouvée pour l'organe de la torpille sera la même pour les autres poissons électriques. Hunter et delle Chiaje ont trouvé que chacun des deux organes de la torpille était formé de quatre cent soixante-dix prismes. Il est impossible de déterminer le nombre, qui est très-grand, des diaphragmes qui se trouvent dans chaque prisme, et, par conséquent, on doit regarder comme très-grand aussi le nombre de cellules ou des organes élémentaires dont chaque prisme est formé. Toutefois on a pu facilement juger que l'intervalle entre deux diaphragmes, ou le diamètre de la cellule, n'est pas le même pour les différents poissons. Ainsi on admet généralement que cet intervalle est beaucoup plus grand, presque décuple, dans l'organe du gymnote, de celui de l'organe de la torpille.

Dans le silure, cet intervalle semble encore plus grand que dans le gymnote; de sorte que, dans un volume donné de l'organe électrique des différents poissons, il y a pour la torpille beaucoup plus de cellules, ou d'organes élémentaires, que pour le gymnote et le silure.

Ces connaissances anatomiques nous suffiront, j'espère, pour jeter les fondements de la théorie physique de la production de l'électricité dans ces poissons. Laissons encore parler l'expérience.

Je suppose qu'on détache d'une torpille bien vivante un petit morceau de son organe, avec ses deux faces du dos et du bas-ventre, assez large pour qu'on puisse y poser dessus les deux lames du galvanomètre et le nerf d'une grenouille galvanoscopique. Cela fait, que l'on irrite d'une manière quelconque le tronc nerveux de ce morceau d'organe, et à l'instant on aura la décharge qui produira la déviation au galvanomètre et la contraction de la grenouille, tout à fait

comme l'aurait produit l'organe entier, mais seulement dans un moindre degré. On peut prendre encore un morceau d'organe plus petit, tel que serait à peu près un des prismes, et l'on verra de même, en y posant la grenouille galvanoscopique, qu'il y a la décharge toutes les fois qu'on blesse d'une manière quelconque les parois de ce prisme. En employant convenablement la grenouille galvanoscopique, on peut s'assurer que la décharge ainsi obtenue a toujours la même direction que la décharge de l'organe entier. Enfin, il est encore possible d'obtenir une décharge électrique très-sensible à la grenouille, en prenant la partie de l'organe la plus petite possible. Un morceau de l'organe qui ne soit pas plus gros que la tête d'une épingle, sur lequel on a posé les nerfs de la grenouille, et qu'on coupe avec des ciseaux très-fins, ne manque jamais de donner la décharge. Ces expériences très-concluantes prouvent évidemment quelles sont les conditions du développement de l'électricité dans l'organe des poissons électriques, et quelle est la fonction de cet organe.

Chaque cellule, chaque espace compris entre deux diaphragmes est un organe électrique élémentaire, et chaque prisme composé par la réunion de ces organes élémentaires superposés devient, au moment de la décharge, analogue à une spirale électrodynamique, ou à un aimant, c'est-à-dire, qu'à ses extrémités se forment les pôles, ou deux points d'une action contraire, et dont la charge est proportionnelle au nombre des organes élémentaires qui constituent le prisme. L'organe des poissons électriques est donc un véritable appareil multiplicateur.

Pour obtenir la décharge, soit de l'organe entier, soit de la plus petite portion de l'organe, il faut que ses nerfs soient irrités, de sorte que le phénomène de la décharge électrique se réduit à ce fait simple et élémentaire : dans la cellule ou organe élémentaire de l'appareil électrique de certains poissons, les courants électriques se séparent au moment où l'action

nerveuse y arrive, pour se réunir de nouveau aussitôt que cette action a cessé.

Mais l'expérience nous permet de préciser encore mieux la loi de ce phénomène. Prenons une torpille vivante, et, avec un rasoir, coupons l'organe dans un plan horizontal et parallèlement à la surface du poisson : on est presque sûr d'avoir ainsi une surface interne de l'organe sur laquelle on voit les gros troncs nerveux ramifiés. Il faut alors distribuer sur cette surface plusieurs grenouilles galvanoscopiques, et puis, à l'aide de la pointe d'un couteau, irriter les troncs nerveux dans les différents points, tantôt en commençant vers leurs extrémités, tantôt au milieu, tantôt aux points où ils pénètrent dans l'organe. Après avoir fait un certain nombre de ces expériences, il ne reste pas le moindre doute sur cette conclusion.

La force nerveuse qui excite la décharge de l'organe se propage dans le seul sens de la ramification du nerf. Ainsi, quand on irrite un filament nerveux qui est vers l'extrémité de l'organe, il n'y a jamais des décharges dans les points de l'organe tournés vers le cerveau. Ce résultat de l'expérience, qui établit une nouvelle liaison, et très-intime, entre la décharge électrique et la contraction musculaire, signifie, en d'autres termes, que le développement de l'électricité qui a lieu dans chaque organe élémentaire se fait par le courant nerveux parvenu à ses dernières ramifications. Rappelons ici que ces ramifications se répandent sur les diaphragmes des prismes, c'est-à-dire dans des plans qui sont tous perpendiculaires à l'axe de chaque prisme, et nous aurons ainsi tout ce qu'il nous faut pour donner la définition exacte et complète de la loi de ce grand phénomène électrophysiologique.

Dans les nerfs des organes des poissons électriques, la force nerveuse qui produit le développement d'électricité se propage suivant les ramifications de ces nerfs ; cette espèce de courant agit en travers, ou perpendiculairement à

effectivement en comparaison de la torpille. Nous pouvons aisément expliquer cette différence, en rappelant que les organes élémentaires sont beaucoup plus nombreux dans l'organe de la torpille que dans celui du gymnote.

Quant à la direction constante de la décharge des poissons électriques, il est à peine nécessaire de faire remarquer qu'elle est une conséquence nécessaire de la loi électrophysiologique donnée.

Il nous reste à ajouter quelques mots sur les analogies trouvées entre la décharge électrique et la contraction musculaire.

Il n'y a pas une circonstance qui modifie l'un de ces phénomènes sans agir également sur l'autre. Nous avons rapporté, à la fin du chapitre XV, toutes les expériences qui le prouvent ; j'ajouterai deux nouveaux faits du même genre. La contraction musculaire et la fonction électrique disparaissent dans le même temps et avec le même degré dans la torpille. J'ai étudié plusieurs petites torpilles au moment même qu'elles venaient de naître, et toutes les fois qu'en les irritant, j'obtenais les contractions musculaires, j'avais aussi la décharge, ou bien toutes les deux manquaient ensemble.

L'éther sulfurique, injecté dans l'organe, abolit la fonction électrique. Ce liquide, mis en contact du cerveau, ou, mieux encore, fait absorbé par la peau de l'animal, détruit temporairement la sensibilité ; de sorte que, en irritant la torpille à la peau, elle ne donne plus ni décharge ni signe de douleur.

En quoi consiste-elle donc, cette relation intime entre la décharge électrique et la contraction musculaire ? Si nous avons une décharge électrique dans la contraction musculaire, et un rapprochement dans les différentes parties des prismes de l'organe pendant la décharge, les deux phénomènes seront identiques.

Nous reviendrons, plus longuement, dans cet ouvrage, sur le

phénomène que j'ai appelé *contraction induite* ; mais je dois dire ici que l'expérience semble conduire à admettre, dans la contraction musculaire, un phénomène électrique qui serait analogue à la décharge de la bouteille. Il est vrai, d'autre part, que l'expérience nous a prouvé qu'il n'y avait pas de changement sensible dans la forme de l'organe électrique pendant la décharge. Plutôt que de nous étendre longuement sur des vues trop hypothétiques, bornons-nous à annoncer qu'avec la même action électrophysiologique que nous avons trouvée dans l'organe des poissons électriques, nous pourrions expliquer également la décharge et la contraction musculaire. Les organes élémentaires des muscles sont encore beaucoup plus petits que ceux de l'organe des poissons électriques ; de sorte que, par cette différence, on pourrait en quelque sorte s'expliquer pourquoi, dans un cas, le développement de l'électricité est petit, et grand le rapprochement des parties élémentaires, tandis que dans l'autre c'est le contraire qui arrive.

Il n'y a que l'expérience qui puisse désormais se prononcer sur la valeur de ces idées.



NOTE

Sur une propriété analytique des fermentations alcoolique et lactique,
et sur leur application à l'étude des sucres ;

PAR M. DUBRUNFAUT.

Nous avons reconnu, dès l'année 1830, que le sucre de cannes, avant de subir la fermentation alcoolique, éprouve une transformation qui l'assimile au sirop de raisin.

L'exactitude de cette observation a été vérifiée depuis par plusieurs savants, et cette vérification a surtout été faite à l'aide des réactions optiques dont on doit la découverte et l'application à M. Biot.

L'étude de la fermentation alcoolique, à l'aide des observations optiques, a été commencée par M. Biot lui-même, puis continuée par MM. Mitscherlich et Soubeiran; mais ces savants se sont bornés à reconnaître que les diverses espèces de sucres fermentescibles, autres que le sucre de cannes, ne perdent pas pendant la fermentation leur sens primitif de rotation.

Les expériences de M. Mitscherlich, et surtout les nombres donnés par M. Soubeiran (*Journal de Pharmacie*, 3^e série, tome IV, page 347), tendent à établir que le sucre interverti, non-seulement conserve sa rotation à gauche pendant toute la durée de la fermentation, mais encore perd successivement et graduellement ce pouvoir à toutes les époques de la fermentation.

En répétant ces expériences avec soin, il m'a été facile de reconnaître que cette dernière observation manque d'exactitude.

En effet, si l'on met en fermentation une dissolution de sucre interverti dont on a mesuré la rotation ramenée à 13 degrés de température, on remarque que la rotation de la dissolution ne change pas, aussi longtemps que les $\frac{3}{5}$ environ du poids du sucre n'ont pas été transformés en alcool. Cet examen se fait facilement en distrayant des fractions du liquide fermentant, que l'on soumet en même temps aux observations optiques et à la distillation, pour mesurer la marche du développement de l'alcool avec les modifications produites dans le pouvoir rotatoire.

A partir de l'époque sus-mentionnée, c'est-à-dire après le remplacement des $\frac{3}{5}$ environ du sucre mis en expérience par leur équivalent d'alcool, on remarque que la rotation commence à subir des altérations dans son intensité; de sorte que si l'on compare ces altérations, exprimées par des degrés sexagésimaux de l'appareil de M. Biot avec les quantités d'alcool produites simultanément et exprimées en degrés de l'alcoomètre de M. Gay-Lussac, on trouve que,

lorsque l'alcool s'est développé en progression arithmétique, les degrés de déviation disparus sont à peu près en proportion géométrique.

Cette simple analyse optique de la fermentation alcoolique du sucre interverti suffit pour faire pressentir que ce sucre n'est pas simple, et qu'il est, au contraire, composé d'éléments hétérogènes doués de rotations antagonistes. Cette déduction se vérifie, en effet, à l'aide d'expériences prises dans les réactions purement chimiques, ainsi que nous l'établirons plus loin.

Pour éviter les circonlocutions, nous donnerons au mode d'être particulier de la fermentation alcoolique que nous venons de décrire le nom de *fermentation alcoolique élective*.

Si l'on fait une expérience pareille sur des sucres qui, comme le glucose de raisin pur, paraissent être chimiquement simples, on remarque qu'à toutes les époques de la fermentation, les degrés de déviation disparus sont proportionnels aux quantités d'alcool produites dans le même temps ; et ici encore la réaction optique est en accord parfait avec les méthodes purement chimiques pour établir la nature simple des corps mis en expérience.

Lorsque l'on mêle à dessein des sucres simples, et qu'on suit dans ces mélanges les progrès de la fermentation alcoolique avec le décroissement de la rotation, on n'observe aucune analyse produite par cette réaction, c'est-à-dire qu'à toutes les époques de la fermentation, des quantités égales d'alcool produites correspondent à des affaiblissements égaux dans la rotation. La fermentation alcoolique dans ce cas attaque donc uniformément et également les sucres, sans préférence manifeste ni pour les uns ni pour les autres.

La même méthode d'examen, appliquée à des mélanges en proportions connues de glucose pur cristallisé et de sucre interverti, prouve encore que les deux sucres subissent en même temps la fermentation vineuse ; qu'à toutes les épo-

ques de cette réaction, ils se décomposent en quantités proportionnelles, et que ces quantités sont identiques avec celles du mélange.

Ces derniers résultats, que nous croyons exacts, nonobstant les difficultés qu'ils offrent pour leur constatation expérimentale, ne s'accordent pas avec les phénomènes que présente le sucre interverti dans les mêmes conditions.

L'analyse optique de ces phénomènes démontre, en effet, que le premier corps sucré qui se décompose dans la fermentation du sucre interverti est un sucre qui est optiquement neutre. Elle démontre aussi que celui qui se décompose le dernier est un sucre à haute rotation à gauche. Elle démontre encore que les corps sucrés qui se décomposent entre ces deux termes extrêmes sont doués de rotations mixtes, et doivent être probablement des mélanges en proportions variables du sucre neutre et du sucre à haute rotation à gauche.

Ces divers sucres, ou ces divers mélanges ou combinaisons de sucres, sont donc évidemment doués de propriétés fermentescibles différentes, puisque les réactions qui les manifestent sont des phénomènes qui se reproduisent toujours dans le même ordre et avec une énergie qui n'offre pas de différences appréciables. Tous les sirops de raisin et de fruits bien mûrs (*Chulariose*, *Soubeiran*, *Carpomel*, *Baudrimont*, etc.) se comportent, dans la fermentation alcoolique, comme le sucre interverti, et semblent par là même être identiques (1).

Tous ces sirops, suffisamment concentrés, donnent, avec

(1) Le miel, soumis à l'épreuve de la fermentation alcoolique, manifeste d'abord un accroissement de rotation à gauche, ce qui est dû à la présence du sucre de cannes et à l'inversion que ce sucre éprouve de la part du ferment. A partir de ce moment, la fermentation du miel marche comme celle du sucre interverti. Seulement, vers les derniers termes de la fermentation, la rotation passe à droite; de sorte que le sucre de miel, qui se décompose
 lieu, est un sucre déviant à droite, et dont la nature inconnue
 men particulier.

le temps, un précipité abondant de glucose bien caractérisé, avec son pouvoir rotatoire à droite, etc.

Plusieurs savants, et notamment MM. Mitscherlich et Soubeiran, ont assimilé ce phénomène à celui qui a été si bien observé par M. Biot sur les raisins. Considérant, en effet, le sucre de fruits, de même que le sucre interverti, comme un sucre simple, ils ont supposé que la force de cristallisation transformait ce sucre, qui dévie à gauche, en glucose déviant à droite.

Les observations suivantes, dont nous garantissons l'exactitude, nous paraissent infirmer cette théorie.

Si l'on abandonne à lui-même un sirop de fruits ou de sucre interverti, après avoir mesuré avec exactitude sa rotation à gauche, et que l'on mesure cette même rotation lorsque la concrétion du sirop a été aussi grande que possible, on trouve que la déviation du mélange refondu avec précaution n'a pas changé. D'une autre part, si l'on prend une partie d'un pareil sirop concrété, et que l'on sépare par la presse la partie solide de la partie liquide, on trouve que la partie solide est bien du glucose de raisin déviant à droite; mais la partie liquide essayée séparément est alors un sucre déviant plus fortement à gauche que le sirop primitif, et cette déviation se trouve précisément accrue à gauche de toute la déviation de signe contraire emportée par le glucose.

Nous n'avons pu, de quelque manière que nous nous y soyons pris, produire dans le sucre interverti une cristallisation telle, que le pouvoir rotatoire propre du mélange se trouvât changé.

Il n'est donc pas possible, en présence de ces faits, d'admettre que le glucose, qui se sépare par cristallisation des sirops de sucre interverti ou de fruits, ne préexiste pas tout formé dans ces sirops; seulement la réaction élective que nous avons observée dans la fermentation de ces sirops ne permet pas d'admettre non plus que le glucose y soit à l'état de simple mélange avec le sucre lévogyre que nous y avons entrevu.

Si l'on compose avec du sucre interverti un vesou fermentescible capable de produire 0,10 d'alcool pur ; si l'on arrête la fermentation lorsque 0,08 d'alcool sont développés dans le susdit vesou, et que l'on évapore le vin pour éliminer l'alcool et amener le sucre non décomposé en consistance sirupeuse, on obtient un sirop fortement sucré et qui, à égale densité et à la température de 14 degrés, dévie le plan de polarisation à gauche trois fois plus que le sucre interverti lui-même.

Ce sucre perd le quart de son pouvoir rotatoire en passant de + 14 degrés à + 52 degrés de température. Abandonné à lui-même, il ne cristallise pas ; il subit très-bien la fermentation alcoolique ; il est altérable par l'ébullition dans l'eau et par les alcalis, mais moins que le glucose cristallisé.

Il forme dans certaines conditions, avec la chaux, un sel basique peu soluble dans l'eau. Il est très-soluble dans l'alcool à 90 degrés centésimaux, mais plus à chaud qu'à froid. On peut l'extraire des sirops de fruits et de sucre interverti intègres, à l'aide de traitements calcique, plombique ou alcooliques convenablement dirigés (1).

Le mode d'être de ce sucre dans la fermentation alcoolique, qui produit sur lui à un faible degré la réaction élective rendue manifeste par les phénomènes optiques, ne nous permet pas de le considérer comme simple ; nous avons, au contraire, tout lieu de croire qu'il est, ainsi que le sucre neutre précédemment signalé, formé de deux sucres à rotations antagonistes, dont le glucose est l'un.

La fermentation lactique produit, sur les diverses espèces

(1) Les mêmes traitements isolent en même temps le composé neutre signalé par la *fermentation élective*, et nous avons lieu de supposer qu'il est identique avec un pareil sucre que M. Mitscherlich a fait connaître le premier. Nous avons reconnu en effet, dans ces sucres, plusieurs propriétés communes ; qu'il nous suffise pour le moment d'indiquer la plus remarquable. Ils sont neutres pour une température de 13 à 14 degrés, tandis qu'ils sont dextrogyres à une température supérieure, et dextrogyres à une température

sucres, des réactions analogues à celles que nous avons précédemment décrites pour la fermentation alcoolique.

Si l'on étudie, en effet, la marche de la fermentation lactique des sucres, en comparant le développement de l'acide mesuré par la saturation, et la disparition contemporaine du sucre mesurée par l'affaiblissement de la rotation du liquide fermentant, on trouve que, pour le glucose cristallisé, des proportions égales d'acide, développées à toutes les époques de la fermentation, correspondent à des déviations angulaires égales mesurées avec l'appareil de M. Biot; et, par conséquent, à des proportions de glucose égales; ce qui peut encore ajouter un nouveau caractère de simplicité à tous ceux que la science a assignés au glucose cristallisé.

Si l'on soumet le sucre interverti, ou ses similaires, à la fermentation lactique, voici ce que l'on observe, ou au moins ce que nous avons observé dans nos expériences.

Si l'on opère sur un liquide sucré déviant dans des conditions données de 24° sexagésimaux à gauche, aussitôt que la fermentation lactique commence, la rotation, au lieu de s'affaiblir, ainsi qu'on aurait pu le supposer à priori, augmente et s'élève progressivement et proportionnellement à l'acide développé, jusqu'à ce qu'enfin elle devienne 36° . Alors elle reste stationnaire, et, quelque temps que l'on attende, le sucre a cessé de fermenter: il est alors devenu sucre à haute rotation, à gauche analogue à celui dont nous avons décrit ci-dessus les propriétés.

On peut interpréter ces faits en supposant que le sucre disparu dans la fermentation acide du sucre interverti est du glucose déviant à droite; que la proportion de ce glucose est représentée par la déviation finale, moins la déviation initiale, c'est-à-dire par $36^\circ - 24^\circ = 12^\circ$.

Si l'on examine, en effet, la proportion d'acide développée dans cette expérience, on trouve qu'elle correspond exactement à celle qui serait due à une proportion de glu-

cose fermenté séparément et déviant, dans les mêmes conditions expérimentales, de 12° .

Il nous paraît donc résulter de ces faits, que la fermentation lactique possède, à la manière de la cristallisation, la propriété d'éliminer du sucre interverti du glucose pur; seulement, elle paraît pouvoir en éliminer une proportion beaucoup plus grande.

Un fait non moins remarquable de notre expérience, c'est le temps d'arrêt que subit la fermentation lactique en respectant intégralement le sucre lévogyre.

Cette étude, au reste, a besoin d'être continuée, et c'est ce que nous nous proposons de faire.

La propriété que possèdent le sucre interverti et ses dérivés actifs, neutre ou lévogyre, de subir avec les variations de température des modifications régulières et constantes dans leurs propriétés rotatoires, nous fournit encore, sur la question qui nous occupe, des renseignements que nous devons signaler.

Nous avons établi ailleurs que le sucre interverti, en passant de $+14$ degrés à $+52$ degrés de température, subit une perte de moitié de son pouvoir rotatoire. Ainsi, un sirop qui, à 14 degrés centigrades, donnerait une déviation angulaire de 24° , ne dévierait plus le plan de polarisation que de 12° à 52 degrés de température: ce sirop aurait donc perdu, par cette élévation de température, 12° de déviation. Eh bien, ce même sirop, soumis à la fermentation lactique, perd, comme nous venons de le dire, une quantité de glucose déviant de 12° ; sa rotation alors s'élève à 36° , et dans cet état le sirop, en passant de 14 degrés à 52 degrés de température, perd le tiers de son pouvoir rotatoire, c'est-à-dire 12° : c'est donc une altération identique avec celle qu'il subissait avant la fermentation lactique.

Ces faits nous semblent corroborer encore cette opinion

que nous avons émise, savoir : que la fermentation lactique du sucre interverti élimine de ce composé un sucre dextrogyre qui, comme le glucose, n'est que peu ou point impressionné dans ses propriétés rotatoires par les variations de température; et que le corps sucré, qui, dans le sucre interverti, subit des variations constantes de rotation avec la température, reste tout entier avec cette propriété dans le composé qui, dans nos expériences, a résisté à la transformation lactique.

Les conséquences principales qui peuvent découler de cette Note sont les suivantes :

1°. Le sucre interverti, et ses similaires les sirops de raisin, de fruits, etc., ne sont pas des sucres chimiquement simples; ils ne se transforment pas en glucose par cristallisation, ainsi qu'on l'a annoncé; seulement ce phénomène peut en éliminer une certaine proportion de glucose bien caractérisé, et la rotation de l'eau mère à gauche se trouve accrue de toute la puissance de déviation de signe contraire emportée par le glucose.

2°. On peut séparer par divers procédés, du sucre interverti, un sucre incristallisable, doué, entre autres propriétés caractéristiques, d'un pouvoir rotatoire à gauche, qui, à la température de 14 degrés centigrades, est triple de celui que possède le sucre interverti à la même température. Ce sucre ne paraît pas avoir été amené à un degré de pureté qui puisse le faire considérer comme simple.

3°. La fermentation alcoolique du sucre interverti, étudiée avec l'alambic d'essai et les appareils de chimie optique, démontre que ce sucre n'est pas simple. En effet, le sucre qui disparaît d'abord est optiquement neutre; le sucre qui disparaît le dernier est, au contraire, le sucre incristallisable à haute rotation à gauche signalée précédemment.

4°. La fermentation lactique produit aussi une sorte d'analyse dans le sucre interverti; seulement son action initiale, au lieu de se porter sur un composé neutre, comme le fait la fermentation alcoolique, se porte sur le glucose,

qui paraît préexister tout formé dans le sucre interverti.

5°. La fermentation alcoolique, appliquée à des simples mélanges de sucres, ne paraît pas y produire de réactions analytiques. Les transformations ont lieu sur les sucres simples mélangés, comme sur les sucres séparés sans choix ni préférence; et les quantités des deux sucres qui se décomposent à toutes les périodes de la fermentation conservent entre elles le même rapport, qui est exactement celui du mélange lui-même.



NOTE SUR LE GLUCOSE;

PAR M. DUBRUNFAUT.

M. Dumas a imposé le nom de *glucose* à divers produits sucrés, qui présentent une cristallisation confuse ou mamelonnée. Ainsi que l'a pressenti le même savant, ce corps est identique, soit qu'on le retire des fruits, du miel, des urines diabétiques, ou de l'amidon et du ligneux traités convenablement par l'acide sulfurique.

Le glucose préparé par la réaction du malt sur l'amidon observé pour la première fois par nous a été considéré comme étant identique avec les glucoses précédemment énumérés, jusqu'au jour où M. Biot, appliquant les observations optiques à ces sortes de corps, crut entrevoir dans le glucose de malt un pouvoir rotatoire plus grand, quoique de même sens. Ainsi, un glucose bien cristallisé et épuré par l'alcool, après avoir été préparé par M. Jacquelain à l'aide d'une méthode particulière, a été signalé par M. Biot comme possédant une rotation double de celle qui convient au glucose de raisin.

Après avoir préparé un glucose de malt, et après l'avoir épuré à l'alcool par la méthode qui a été indiquée par M. Guérin, nous avons pu revoir quelques-unes de ses propriétés, et examiner surtout ses propriétés optiques, qui n'avaient été qu'entrevues sur des produits impurs.

Ce sucre paraît offrir des formes rhomboédriques, comme le glucose de raisin. Il augmente comme lui de volume en cristallisant; il fournit par fermentation la même quantité d'alcool, et il ne subit pas la *fermentation élective* précédemment signalée pour le sucre interverti.

Il est un peu moins soluble dans l'alcool que le glucose de raisin; il est moins altérable que lui par l'ébullition dans l'eau et par les alcalis. Son pouvoir rotatoire est trois fois plus grand que celui du glucose de raisin. Récemment dissous, il n'offre pas, comme ce dernier, une rotation différente de celle qu'il possède après quelques heures de dissolution. On se rappelle, en effet, d'après mes observations (*Comptes rendus*, t. XXIII, p. 385; *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XVIII, p. 99), que le glucose de raisin, et ses similaires, offre, au moment de sa dissolution dans l'eau, une rotation double de celle qu'il possède quelques heures plus tard.

Le glucose de malt, bouilli pendant un temps suffisant avec l'acide sulfurique, produit du glucose qui est de tous points identique avec le glucose de raisin.

Le même glucose est le produit initial fermentescible de la réaction des acides sur l'amidon; il est, au contraire, le produit final de la réaction des matières azotées, analogue au gluten sur la même substance. On le retrouve dans les produits de l'altération spontanée de l'amidon étudiée par Saussure; on le retrouve, comme produit fermentescible, dans la belle expérience de Kirchoff; on le retrouve encore dans mon expérience de saccharification des fécules par le malt et ses infusions; enfin, il forme la base des décoctions fermentescibles de grains, etc.

Le sucre de fécule à rotation double, observé par M. Biot et préparé par M. Jacquelin, n'est qu'un mélange en égales proportions des deux glucoses à rotation simple et à rotation triple. Ces deux sucres fermentés ensemble présentent, à l'examen optique, les caractères d'un sucre

simple, c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas d'analyse élective de la part de la fermentation alcoolique.

Si l'on mesure la rotation des diverses substances directement ou indirectement fermentescibles qui dérivent de l'altération des féculs et que l'on rapporte ces rotations à des poids de ces sucres capables de produire une même quantité d'alcool, on arrive à un résultat qui n'est pas sans intérêt dans l'étude des réactions optiques appliquées à l'examen chimique des corps moléculairement actifs.

En effet, si en suivant cette méthode (1) on représente par l'unité le pouvoir rotatoire du glucose de raisin dissous depuis quelque temps, le même glucose, observé immédiatement après sa dissolution, aura un pouvoir rotatoire égal à 2. Le glucose de malt aura un pouvoir de déviation égal à 3. Enfin, la dextrine, susceptible de donner naissance à ces différents corps fermentescibles, observée aussitôt que la liquéfaction de la fécule est produite par l'infusion de malt, aura, dans les mêmes conditions expérimentales, un pouvoir rotatoire égal à 4.

Les équivalents alcooliques de ces divers dérivés bien définis de la fécule possèdent donc des pouvoirs rotatoires qui, mesurés avec l'appareil de M. Biot, sont entre eux en proportions définies, suivant la série naturelle des nombres 1, 2, 3 et 4.



ACTION DES HYDRACIDES SUR LES ACIDES OXYGÉNÉS ;

PAR M. CH. LECONTE.

L'action des hydracides sur les oxacides n'a pas encore été étudiée d'une manière générale; nous ne possédons, en effet, qu'un Mémoire de M. Baudrimont sur la formation de l'acide chlorazotique par l'action réciproque des acides chlorhydrique et azotique dissous dans l'eau, et une remarque de M. Millon, qui a

(1) N
nous pr

avec détails cette méthode dans une Note que nous
r sur l'analyse des mélanges de sucres.

vu que l'hydrogène sulfure était sans action sur l'acide azotique préalablement privé d'acide hypoazotique à l'aide de l'azotate d'urée, puis étendu de deux fois son volume d'eau.

J'ose donc espérer que mes recherches offriront quelque intérêt aux chimistes.

L'appareil dont je me suis servi pour étudier l'action de l'acide sulfhydrique sur l'acide azotique est fort simple. Il se compose d'un ballon communiquant avec un flacon de lavage, et celui-ci avec un second flacon portant un tube propre à recueillir les gaz : tout étant ainsi disposé, on plaça dans le ballon des fragments de sulfure d'antimoine et de l'acide chlorhydrique, et dans le flacon de lavage un lait de chaux. Le ballon fut placé sur un fourneau contenant quelques charbons ; lorsque tout l'air de l'appareil fut chassé, on ajouta le second flacon renfermant 85 grammes d'acide azotique à 36 degrés, purifié d'acide hypoazotique par l'azotate d'urée, et l'on eut soin de le maintenir dans de l'eau marquant de 18 à 20 degrés au thermomètre.

Dès l'apparition des premières bulles de gaz sulfhydrique dans l'acide azotique, nous aperçûmes un grand nombre de petites bulles qui se dégageaient de différents points du liquide ; en même temps que du soufre prenait naissance et restait en suspension, l'atmosphère du flacon se colora en jaune orangé, tandis que l'acide azotique se colorait lui-même en vert assez intense, pour empêcher la lumière de le traverser ; peu à peu cette coloration diminua, et du soufre se réunit en masse à la surface du liquide. L'action fut continuée jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré traversât l'acide azotique sans éprouver d'altération, c'est-à-dire pendant environ vingt-quatre heures.

Le soufre obtenu par la réaction de l'hydrogène sulfuré sur l'acide azotique se présentait sous la forme d'une masse spongieuse d'un jaune pur, opaque. Débarrassé par des lavages de la liqueur acide qu'il renfermait, il nous offrit, bien qu'obtenu à froid, toutes les propriétés élastiques que présente le soufre mou préparé à l'aide de la chaleur et de l'immersion dans l'eau froide. Cependant, dans les circonstances où nous avons opéré, la température ne s'est pas élevée à plus de 20 à 25 degrés ; la réaction chimique a donc suffi pour produire un phénomène qui, dans les circonstances ordinaires, exige une élévation de température d'environ 250 degrés.

Nous avons conservé ce soufre dans l'eau pendant huit jours ; au bout de ce temps, il était encore un peu élastique et sa couleur s'était légèrement affaiblie.

Les gaz qui se dégagent pendant l'opération précédente varient suivant l'époque à laquelle on les recueille : au commencement et pendant trois heures environ, ils se composent d'un mélange de bioxyde d'azote et d'acide hypoazotique ; peu à peu celui-ci disparaît, et se trouve remplacé par l'hydrogène sulfuré. Nous verrons

tout à l'heure que la présence de l'un de ces deux gaz dans un mélange peut faire conclure à l'absence de l'autre; qu'en un mot, ces deux gaz sont incompatibles.

Le mélange de bioxyde d'azote et d'hydrogène sulfuré qui se dégage pendant le reste de l'opération présente un phénomène très-curieux: il se décompose en partie en traversant l'eau; le soufre formé rend celle-ci laiteuse, mais les bulles qui crèvent à la surface forment, quand l'air est tranquille, des couronnes très-régulières, analogues à celles que l'hydrogène phosphoré offre lorsqu'il s'enflamme spontanément en sortant de l'eau bulle à bulle. Ce phénomène s'explique facilement par l'action de l'acide hypoazotique sur l'hydrogène sulfuré. En effet, ces deux gaz étant incompatibles, et chaque bulle étant un mélange d'hydrogène sulfuré et de bioxyde d'azote, l'air, en réagissant par son oxygène sur ce dernier, le transforme en acide hypoazotique qui décompose à son tour l'hydrogène sulfuré; et comme cette action ne s'opère que sur les parties centrales et périphériques qui sont en contact avec l'air, il en résulte les couronnes signalées plus haut.

Les acides hypoazotique et sulfhydrique sont incompatibles, avons-nous dit. Voici les expériences qui le prouvent d'une manière incontestable. Si l'on prend une cloche renfermant un mélange de bioxyde d'azote et d'hydrogène sulfuré, les gaz ne se décomposent pas immédiatement; mais vient-on à y faire passer quelques bulles d'oxygène seulement, les gaz se colorent, du soufre se dépose sur les parois de la cloche, et la coloration disparaît; une nouvelle addition d'oxygène reproduit le même phénomène, que l'on peut répéter jusqu'à la disparition complète de l'hydrogène sulfuré.

N'est-on pas frappé de l'importance industrielle que peut acquérir cette réaction curieuse du bioxyde d'azote? La France manque de soufre, mais possède des quantités considérables de sulfate de chaux; celui-ci, décomposé par le charbon et le sulfure humide, obtenu, décomposé à son tour par l'acide carbonique provenant d'un foyer quelconque, donnerait de l'hydrogène sulfuré. Ce gaz, conduit dans une chambre contenant de l'air et du bioxyde d'azote, donnerait naissance à de l'eau et à du soufre; de telle sorte qu'une petite quantité de bioxyde d'azote suffirait ici, comme dans la préparation de l'acide sulfurique, à la transformation d'une grande quantité de corps réagissants.

On trouve, dans le *Traité de Chimie* de M. Berzelius, que le bioxyde d'azote et l'hydrogène sulfuré se décomposent mutuellement; qu'il se forme du sulfure d'ammonium ou du sulfhydrate d'ammoniaque et du protoxyde d'azote. Cette réaction est vraie lorsque les gaz sont humides; mais, lorsqu'ils sont secs, ils ne réagissent l'un sur l'autre.

Le liquide qui se forme par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide azotique se colore en brun et se trouble par le soufre et réuni aux eaux de lavage de

ce dernier corps; le tout fut saturé à chaud par le carbonate de baryte, jusqu'à l'apparition d'une légère odeur ammoniacale : on ajouta quelques gouttes d'acide sulfurique pour neutraliser la liqueur, puis on la jeta sur un filtre; le précipité de sulfate de baryte fut convenablement lavé, et toutes les liqueurs réunies furent évaporées jusqu'à ce qu'il n'en restât plus que 100 grammes. On les abandonna alors à l'évaporation spontanée; le résidu cristallisé, maintenu pendant plusieurs heures à la température de 45 degrés, pesait 3^{es},80.

L'analyse nous a démontré que ce sel était formé en presque totalité de sulfate d'ammoniaque, contenant une si petite quantité d'azotate de la même base, que le protosulfate de fer se colorait à peine en présence de ce sel et de l'acide sulfurique.

Tous les phénomènes que nous venons de signaler dans la réaction de l'hydrogène sulfuré sur l'acide azotique pur se manifestent même avec l'acide azotique du commerce, lorsqu'on opère dans les mêmes circonstances.

Conclusions.

1°. L'hydrogène sulfuré gazeux décompose l'acide azotique pur et marquant 36 degrés;

2°. Les gaz qui prennent naissance ne sont autres que du bioxyde d'azote et de l'acide hypoazotique;

3°. Le bioxyde d'azote et l'hydrogène sulfuré secs sont sans action l'un sur l'autre;

4°. L'acide hypoazotique décompose l'hydrogène sulfuré en donnant de l'eau, du soufre et repassant à l'état de bioxyde d'azote;

5°. L'hydrogène sulfuré, en réagissant sur l'acide azotique, donne naissance à du soufre spongieux jaune, opaque et élastique;

6°. Il se forme encore, dans la même réaction, de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque;

7°. Enfin, tout l'acide azotique est décomposé.



SUR LES BIFORMIATES DE POTASSE ET DE SOUDE;

PAR M. A. BINEAU.

Mes observations sur la densité de la vapeur acétique froide m'ont conduit à mentionner un rapprochement qu'on pourrait faire entre la condensation insolite de cette vapeur et l'existence des biacétates. Cette remarque, à laquelle, du reste, j'attache fort peu d'importance, deviendrait tout à fait insignifiante si une coïncidence semblable ne se reproduisait pas avec l'acide formique. Mais on retrouve dans l'acide formique, comme dans l'acide acétique, cette aptitude à former des bisels, qui se fait si bien remarquer

dans leurs homologues des ordres les plus élevés. C'est ce que démontreront les expériences que nous allons rapporter.

Biformiate de potasse.

Je fis dissoudre du formiate de potasse neutre dans de l'acide formique très-concentré et chaud. Des aiguilles cristallines se déposèrent pendant le refroidissement; elles furent débarrassées du liquide adhérent par la pression plusieurs fois répétées entre des feuilles de papier buvard.

L'eau mère, abandonnée dans le récipient de la machine pneumatique, avec de l'acide sulfurique et des fragments de potasse, fournit une masse cristalline dont une partie fut pulvérisée, puis exposée de nouveau dans le vide à plusieurs reprises, tant qu'elle exhalait une odeur sensible d'acide formique.

Enfin, je dissolvis dans l'alcool l'autre portion de la masse saline, et je fis évaporer la liqueur dans le vide.

Les produits de ces trois sortes de préparations furent soumis à l'analyse par un procédé susceptible d'une précision très-satisfaisante, malgré l'exiguïté du poids des matières employées.

Je déterminais, à l'aide d'une solution titrée de soude caustique, la quantité d'acide qui dépassait la proportion nécessaire pour la neutralisation de la base. Après cette opération, la liqueur était évaporée dans un creuset de platine, et le résidu transformé en carbonates par la calcination. Ensuite, pour évaluer la quantité d'alcali qui s'y trouvait, je me servais d'un acide titré.

J'avais obtenu celui-ci en ajoutant à 22^{gr},55 d'acide chlorhydrique sédécihydraté la proportion d'eau convenable pour former un volume d'un litre. La solution alcaline fut préparée de manière à neutraliser un volume égal au sien de la liqueur précédente.

Une couleur réactive très-sensible était indispensable. Je me l'étais procurée en concentrant jusqu'à consistance sirupeuse une décoction de tournesol, ajoutant un excès d'acide acétique, et lavant la masse à l'alcool, qui n'enleva qu'une faible portion de substance colorante. 0^{gr},50 de la matière qui reste après ces traitements suffit pour donner à un décilitre d'eau la coloration désirable.

Je ne pouvais rencontrer aucune difficulté à saisir le moment précis de la neutralisation de l'excès d'acide formique par la soude. Quant à l'appréciation de la quantité d'acide nécessaire pour la décomposition des carbonates, je l'obtenais pareillement à $\frac{1}{20}$ de centimètre cube près, en expulsant l'acide carbonique par la chaleur dès qu'il commençait à rougir trop fortement la couleur du tournesol, puis continuant à verser de l'acide titré goutte à goutte tant que l'ébullition rétablissait la couleur bleue.

Le tournesol, introduit pour indiquer l'accomplissement de la première neutralisation, ajoutait un peu d'alcali au produit de la décomposition des formiates par le feu; mais la quantité en était

extrêmement faible ; car, dans aucun essai, je n'ai employé plus de $\frac{1}{2}$ centimètre cube du liquide coloré, et l'expérience a montré que le résidu de la calcination de 1 centimètre cube de ce liquide était neutralisé par 0^{cc},2 de mon acide d'épreuve. Je ferai désormais abstraction de cette petite cause d'erreur, à laquelle, du reste, j'ai remédié toutes les fois que la dissolution du tournesol atteignit ou dépassa $\frac{1}{4}$ de centimètre cube, les nombres que je présenterai ayant subi alors la déduction convenable.

Chaque centimètre cube de la solution de soude consommée correspondait à 5^{milligr},75 d'acide formique concentré (1). Après la calcination dans le creuset de platine, cette soude se retrouvait, avec la base du sel primitif, à l'état de carbonate. Le volume de l'acide employé étant, en conséquence, diminué de celui de la solution alcaline, chaque centimètre cube du reste accusait 5^{milligr},88 de potasse, ou 10^{milligr},51 de formiate neutre.

Voici la composition, en centièmes, trouvée pour les trois produits dont nous avons parlé (2) :

	I.	II.	III.
Formiate hydrique.....	34,2	33,4	29,6
Formiate potassique.....	63,2	59,0	59,4
Eau	2,6	7,6	11,0
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Ou bien, en ne tenant pas compte de l'eau que le formiate acide

(1) En prenant l'équivalent de l'oxygène égal à 1, celui de l'acide chlorhydrique à 16 équivalents d'eau est.....	22,55
Celui de la soude.....	3,88
Celui de l'acide formique concentré.....	5,75
Celui de la potasse.....	5,88
Celui du formiate neutre de potasse.....	10,51

Or 1 centimètre cube de l'acide d'épreuve contenait 22^{milligr},55 d'acide chlorhydrique hydraté, et conséquemment, dans 1 centimètre cube de la solution alcaline devaient se trouver 3^{milligr},88 de soude. Donc 1 centimètre cube de cette solution neutralisait 5^{milligr},75 d'acide formique.

De même, 1 centimètre cube de l'acide titré devait neutraliser 5^{milligr},88 de potasse, ou, en d'autres termes, la base renfermée dans 10,51 de formiate neutre de potasse.

	I.	II.	III.
(2) Poids de la matière analysée.....	08r,144	08r,141	08r,099
Solution de soude consommée pour la neutraliser.. ..	8cc,55	8cc,2	5cc,1
Acide titré nécessaire pour la décomposition des carbonates....	17cc,2	16cc,1	10cc,7

d'où l'on déduit :

	gr	gr	gr
Acide formique concentré.....	0,0492	0,0472	0,0293
Formiate de potasse neutre.....	0,0909	0,0831	0,0588
	<u>0,1401</u>	<u>0,1303</u>	<u>0,0881</u>

de potasse enlève à l'air avec une grande avidité :

	I.	II.	III.
Formiate hydrique.....	35,1	36,3	33,3
Formiate potassique.....	64,9	63,7	66,7
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Or la théorie assigne au biformiate de potasse ($C^1H^1O^1 + C^1H^2O^1K$) les proportions suivantes :

Formiate hydrique.....	575	ou	35,3
Formiate potassique.....	1051		64,7
	<u>1626</u>		<u>100,0</u>

Le biformiate de potasse cristallise facilement, n'a point d'odeur, possède une saveur fortement acide, tombe rapidement en déliquescence à l'air, se dissout abondamment dans l'acide formique, dans l'alcool et dans l'eau. Sa dissolution aqueuse, surtout quand elle est très-étendue, abandonne une portion de l'acide par l'évaporation au bain-marie. L'analyse du n° III montre qu'un effet analogue a dû s'opérer pendant la dessiccation de la solution alcoolique dans le vide. Le sel sec ne paraît pas décomposable par la chaleur de 100 degrés.

Biformiate de soude.

Du formiate de soude neutre ayant été dissous dans de l'acide formique concentré, l'évaporation de la liqueur dans le vide donna lieu à des cristaux confus, qui furent essuyés à plusieurs reprises entre des doubles de papier à filtre. Le sel redevenait humide presque au moment où l'on développait le papier dans lequel il avait été comprimé. On peut dire qu'il s'est lavé dans l'eau qu'il prenait à l'atmosphère.

Analysé par le même procédé que le sel de potasse correspondant (1), il a offert, abstraction faite de l'eau absorbée, qui s'élevait à 7 pour 100, les proportions indiquées par la théorie pour le biformiate de soude :

Formiate hydrique.....	575	40,4
Formiate sodique.....	851	59,6
	<u>1426</u>	<u>100,0</u>

(1)	Matière employée pour l'analyse...	0gr,161
	Soude titrée consommée.....	10cc,5
	Acide titré consommé.....	21cc,0

d'où l'on déduit :

Acide formique concentré.....	gr 0,0604
Formiate de soude neutre....	0,0893
	<u>0,1497</u>

Le biformiate de soude est doué, comme celui de potasse, d'une saveur très-acide, d'une grande solubilité, d'une tendance extrême à la déliquescence. Non-seulement il se trouve, pour la majeure partie, ramené à l'état de sel neutre quand on le dissout dans une grande quantité d'eau, et qu'on évapore la solution, mais, de plus, la seule exposition de ses cristaux dans le vide suffit pour les faire effleurir, en leur enlevant une partie de leur acide.



LETTRE DE M. FILHOL A M. DUMAS, SUR LES MATIÈRES AZOTÉES DE LA FARINE ;

Connaissant la bienveillance avec laquelle vous encouragez toujours les efforts des jeunes chimistes, je prends la liberté de vous communiquer le résultat de quelques expériences que j'avais entreprises il y a déjà longtemps, dans le but de trouver un moyen simple et facile pour distinguer le mélange de diverses farines alimentaires.

Je n'ai pas atteint mon but, mais j'ai pu, dans le cours de ce travail, observer quelques faits que je crois nouveaux, et qui ne me paraissent pas dépourvus d'intérêt ; permettez-moi de vous les soumettre, et de solliciter vos conseils pour la continuation des recherches auxquelles la découverte de ces faits m'a engagé à me livrer.

J'avais puisé, dans le Mémoire que vous avez publié avec M. Cahours sur les matières azotées neutres du règne organique, l'idée de déceler l'existence de la farine des légumineuses dans la farine de froment en y recherchant la légumine ; j'avais employé ce procédé bien longtemps avant M. Martins. Une Note, insérée dans le procès-verbal des séances de la Société d'émulation des pharmaciens de Montpellier, en juin 1846, prouve que j'y avais eu recours avant cette époque ; mais j'avoue que je ne considérais pas cela comme une découverte, car il me sembla qu'il suffirait de lire votre Mémoire pour que ce procédé se présentât tout naturellement à l'esprit.

Des recherches ultérieures ne tardèrent pas à m'apprendre que les réactions auxquelles j'avais cru pouvoir accorder une entière confiance pour reconnaître ces mélanges n'avaient pas la valeur que je leur avais attribuée ; je trouvai, en effet, que certaines farines de froment cédaient à l'eau une quantité énorme de caséine soluble, que l'acide acétique précipitait facilement de sa solution, mais que l'acide phosphorique trihydraté ne précipitait pas. Je constatai bientôt après que cette même caséine soluble existait dans le germe de tous les blés, dans une proportion beaucoup plus con-

sidérable que dans le grain lui-même (c'est sans doute à la faveur de certaines matières salines que cette caséine acquiert sa solubilité).

Dans le germe du froment, j'ai trouvé de la légumine, ou, tout au moins, un principe qui jouit des propriétés qu'on assigne à cette dernière : ce principe est soluble dans l'eau ; sa solution est troublée par les eaux séléniteuses ; elle est précipitée abondamment par l'acide phosphorique trihydraté, etc.

Dans les cas ordinaires, il faut isoler les germes du blé pour y découvrir cette matière, qui ne s'y trouve qu'en petite quantité ; mais j'ai eu à ma disposition, et je possède encore une variété de blé dont la farine (préparée dans mon laboratoire, et sous mes yeux), contenait autant de légumine qu'une infusion de pois ou de haricots.

Il résulte de mes recherches que la matière azotée qui domine dans le maïs (au moins dans nos contrées) est la légumine ; les germes en contiennent beaucoup plus que le grain lui-même : ce qui est parfaitement d'accord avec les expériences de M. Payen sur la localisation des matières azotées et des matières grasses dans ceux-ci. J'ai trouvé jusqu'à 22 pour 100 d'huile dans le germe de certains maïs.

J'ai constaté que la farine du maïs blanc prend une belle teinte jaune quand on l'humecte avec une solution très-étendue de potasse caustique : ce caractère pourra être utilisé dans la recherche des sophistications.

La différence si tranchée de composition du germe et du reste de la semence m'a engagé à suivre les modifications que subissent les matières azotées pendant le développement du végétal : mes essais sur ce point sont encore très-incomplets ; ils m'ont cependant amené à constater que, lorsque les tiges du blé ou du maïs avaient atteint une hauteur de 7 à 8 centimètres, on n'y trouvait plus de légumine, mais seulement de la caséine soluble.

J'arrive maintenant aux faits qui m'ont le plus frappé dans le courant de ces études. J'avais pensé qu'il serait peut-être possible de caractériser les farines alimentaires en faisant réagir les matières azotées que renferme chacune d'elles sur des composés fermentescibles, amygdalins, sucrés.... Les résultats n'ont pas été conformes à mes prévisions, mais j'ai reconnu que presque toutes les matières azotées d'origine végétale pouvaient, dans un temps plus ou moins long, transformer l'amygdaline en essence d'amandes amères : une infusion de farine de blé produit cet effet dans cinq à six heures ; celle du maïs seulement dans trois à quatre jours ; celle de haricots développe d'abord une odeur infecte à laquelle succède, au bout de dix à douze jours, une odeur très-pure d'essence d'amandes amères ; les farines d'orge, de seigle, se comportent de même que le blé.

J'ai fait germer de l'orge , et , après avoir arrêté la germination au point le plus convenable pour que le grain fût riche en diastase , je l'ai pilé et je l'ai fait réagir sur une solution d'amygdaline ; mais je n'ai pas pu déterminer la formation de l'essence d'amandes amères. Ainsi le développement de la diastase semble entraîner la destruction du principe qui produisait la synaptase.

Le gluten , bien dépouillé de tous ses principes solubles dans l'eau , réagit sur la solution d'amygdaline ; mais son action est lente , et n'est bien manifeste qu'au bout de quelques jours , tandis que celle du produit soluble dans l'eau a lieu dans quelques heures. Ceci prouve , ce me semble , que la synaptase se produit aux dépens des éléments du gluten.

J'ai mêlé une infusion de haricots privée de légumine (par l'addition d'une eau séléniteuse) avec du sucre de cannes et de la craie ; au bout de vingt jours , le mélange avait pris une odeur très-caractérisée d'essence de raifort , que plusieurs personnes ont reconnue sans hésitation.

J'ai essayé de faire fermenter les farines elles-mêmes , et j'ai obtenu , comme produit de la fermentation du maïs , une petite quantité d'acide phocénique.

Je me propose de continuer mes recherches sur l'emploi des matières azotées végétales comme ferment ; je m'estimerai heureux de pouvoir obtenir et de suivre vos bienveillants conseils.



LETTRE DE M. LE D^r A. BONNET A M. DUMAS , SUR LE SANG.

Si , au sortir de la veine , on fait tomber le sang dans de l'eau sucrée , et qu'après avoir agité le mélange , on le jette immédiatement sur un filtre , les globules rouges restent sur celui-ci , et à travers son tissu s'écoule une sérosité parfaitement transparente , dans laquelle se dépose , après un certain temps , un caillot fibrineux , gélatiniforme , semblable , quoique moins consistant , à celui que forme la couenne inflammatoire du sang. Or , si l'on place dans le vase qui reçoit cette solution de fibrine un réactif sans action sur la sérosité , on peut juger , avec beaucoup d'évidence , si ce réactif s'oppose ou non à la coagulation de la fibrine. En faisant des recherches d'après cette méthode , j'ai trouvé que la sérosité qui tient de la fibrine en dissolution ne fournit aucun coagulum lorsqu'elle tombe , 1^o dans des solutions faibles d'alcalis , tels que la potasse , la soude et l'ammoniaque , et dans les sous-carbonates de ces bases ; 2^o dans plusieurs solutions salines , telles que celles

de chlorure de sodium, de nitrate de potasse (1), de chlorhydrate d'ammoniaque, d'iodure de potassium, de sulfate de soude.

La propriété dont jouissent les alcalis, le sel marin, le nitrate de potasse et le sulfate de soude d'empêcher la coagulation de la fibrine, a été signalée par un grand nombre d'auteurs (2). Je me borne à en constater l'existence par de nouvelles preuves, et j'insiste surtout sur la méthode que j'ai suivie, laquelle a cela de particulier, que, faisant agir les réactifs sur la fibrine non encore coagulée et tenue en dissolution dans le sérum transparent et incolore, on obtient des résultats d'une parfaite évidence. C'est à son aide que j'ai fait les observations suivantes, auxquelles ne préparaient pas les recherches chimiques et expérimentales jusqu'à présent publiées :

1°. Les décoctions des substances végétales qui contiennent une grande proportion de tannin empêchent la coagulation de la fibrine.

J'ai constaté cette propriété sur les décoctions de tannin, de quinquina, de noix de galle et de bistorte.

2°. Des acides assez étendus d'eau pour ne pas coaguler l'albumine enlèvent également à la fibrine la propriété de former un caillot. Plusieurs expériences m'ont permis de reconnaître cette propriété aux acides sulfurique, acétique et oxalique affaiblis.

3°. Toutes les substances animales, alcalines ou acides, mettent également obstacle à la coagulation de la fibrine. Ainsi, la bile, qui est rendue alcaline par la soude, le pus décomposé et devenu ammoniacal, rendent la coagulation du sang incomplète, ou l'empêchent tout à fait, suivant les proportions dans lesquelles sont

(1) Voici, comme exemple de ces expériences, la note de l'une d'entre celles que j'ai faites sur le nitrate de potasse.

Le 6 juin 1842, de concert avec M. Rey, professeur à l'École vétérinaire de Lyon, j'ai fait le mélange suivant :

Eau.....	3 centilitres ;
Sirop de sucre ..	1 centilitre ;
Sang au sortir de la veine..	$\frac{1}{2}$ centilitre.

Ce mélange, après avoir été agité, a été versé immédiatement sur un filtre, et reçu dans 1 centilitre d'eau saturée de nitrate de potasse.

Les globules sanguins, devenus immédiatement d'un rouge artériel, sont tous restés sur le filtre.

La liqueur filtrée, parfaitement transparente, n'a offert, même au bout de deux jours, aucune trace de coagulation.

Diverses expériences m'ont prouvé que, si l'on emploie moins de 1 centilitre de solution saturée de nitrate de potasse, toutes les autres proportions restant les mêmes, une partie de la fibrine qui traverse le filtre, dissoute dans la sérosité, forme un coagulum.

(2) BERZELIUS, *Traité de Chimie*, t. VIII, p. 44; MAGENDIE, *Influence des agents physiques sur la vie*; DENIS.

faits les mélanges. Il en est de même de l'urine et du suc gastrique, du lait devenu acide par son exposition à l'air pendant quatre à cinq jours.

Les substances animales qui ne sont ni acides ni alcalines , telles que le lait frais, la décoction de corne, n'exercent aucune influence sur la coagulation du sang.

4°. Des substances très-actives n'ont aucune influence sur la coagulation de la fibrine : telles sont les solutions d'acétate de morphine, la décoction de ciguë , de noix vomique', de digitale , de belladone , et même les dissolutions d'acide arsénieux.

La plupart de ces résultats sont si différents de ceux que l'on pouvait se croire en droit de présumer ; j'ai été si étonné de voir, entre autres, les décoctions de tannin, de quinquina, et surtout les solutions d'acides faibles, empêcher la coagulation de la fibrine, que j'ai cherché à éviter toute erreur, en répétant les expériences un grand nombre de fois et en variant les procédés d'expérimentation. Je ne me suis pas contenté de suivre la méthode indiquée au commencement de cette Lettre , et de faire tomber la sérosité tenant la fibrine en dissolution dans un réactif ; j'ai mélangé, au sortir de la veine , le sang à l'eau sucrée et à celle des substances que je voulais expérimenter, et jetant le tout immédiatement sur un filtre, je recherchai s'il se formait ou non un coagulum dans le liquide filtré. Les résultats obtenus en suivant ces deux procédés ont été identiques ; ils se sont confirmés les uns les autres.

Voici la note de deux des expériences que j'ai faites avec M. Rey, sur l'acide sulfurique affaibli :

1°. Le 17 avril 1842 , nous avons fait le mélange suivant :

Eau.....	4 centilitres;
Sirap de sucre.....	1 centilitre;
Sang au sortir de la veine...	$\frac{1}{2}$ centilitre.

Ce mélange a été versé sur un filtre , et la partie filtrée reçue dans

Eau.....	$\frac{1}{2}$ centilitre;
Acide sulfurique..	3 gouttes.

La partie filtrée est restée transparente , sans aucune trace de coagulation ; la faible quantité de matière colorante qui a passé à travers le filtre a été noircie.

2°. Le 19 avril 1842 , nous avons fait le mélange suivant :

Eau saturée de sucre....	10 centilitres;
Acide sulfurique.....	25 gouttes;
Sang.....	1 centilitre.

Le mélange prit immédiatement une couleur noire ; jeté sur un filtre , la sérosité qui traversa celui-ci passa également noircie.

Une demi-heure après, elle n'offrait aucune trace de coagulation, tandis qu'après ce temps la coagulation avait déjà eu lieu dans le mélange d'eau sucrée et de sang fait dans les mêmes proportions, et jeté également sur un filtre. Il est à noter que le mélange d'eau sucrée, 1 décilitre, acide sulfurique, 25 gouttes, ne coagule pas l'albumine.

En rapprochant les observations que je viens de résumer de celles que j'ai déjà eu l'honneur de vous exposer dans une Lettre précédente sur les globules du sang, je crois pouvoir établir quatre classes de substances au point de vue de l'action qu'elles exercent sur la fibrine et sur les globules du sang.

Celles de la première classe conservent à ce liquide toute son intégrité ; elles n'altèrent ni la structure des globules, ni la plasticité de la fibrine. Après avoir reconnu au sérum et aux solutions sucrées cette remarquable propriété, je regrette de ne pas avoir recherché si les décoctions alimentaires, comme le bouillon de bœuf et de mouton, n'en jouissent pas également.

Dans la seconde catégorie, je place les substances qui, à l'inverse des solutions sucrées, altèrent tout à la fois les globules et la fibrine, qui dissolvent les premiers et enlèvent à la seconde la propriété de se coaguler. De ce nombre sont les alcalis, les sels ammoniacaux, spécialement le sulfhydrate, enfin les acides faibles.

Dans la troisième catégorie, je place l'eau, qui dissout les globules sanguins et conserve à la fibrine la propriété de se coaguler.

Enfin, je range dans la quatrième les solutions qui conservent les globules et dissolvent la fibrine ; dans ce nombre, je signale surtout le chlorure de sodium, l'iodure de potassium et le nitrate de potasse.

En voyant à quel point un grand nombre de réactifs agissent différemment sur la fibrine et sur l'enveloppe des globules du sang, on ne peut hésiter à conclure que la nature de l'une est différente de la nature de l'autre. Les faits que je viens de signaler peuvent donc aider à résoudre le problème sur lequel, au mois de juin dernier, vous annonciez un travail, savoir :

Les différences ou les rapports que l'enveloppe des globules sanguins peut avoir avec d'autres principes immédiats des animaux.

J'avais entrepris les expériences dont je viens d'indiquer sommairement les résultats, afin d'éclairer la question encore si obscure du mode d'action des substances médicamenteuses qui pénètrent dans la circulation. J'ai obtenu, sous ce rapport, peu de résultats dignes d'intérêt ; je crois cependant que l'on peut émettre, dès à présent, les conclusions suivantes :

1°. Les solutions d'acétate de morphine, les décoctions de noix vomique, de digitale, de belladone, ne modifient en rien l'état des globules. On doit en conclure que

leur action sur l'homme vivant est indépendante de toute action chimique sur le sang.

2°. Les acides faibles et le nitrate de potasse sont souvent employés pour arrêter les hémorragies actives. Cependant les premiers dissolvent les globules et la fibrine du sang, le second en dissout la fibrine. La réaction qu'ils exercent sur le sang semble, en conséquence, devoir faciliter l'écoulement de celui-ci. Cette opposition entre les préceptes généralement admis et les inductions qu'on peut déduire des expériences chimiques conduit à examiner de nouveau la valeur des premiers, et à rechercher si l'effet anti-hémorragique des acides faibles et du nitrate de potasse ne tient pas, en supposant qu'il soit bien constaté, à quelque circonstance accessoire, telle que la température de l'eau qui leur sert de véhicule.

3°. Plusieurs solutions salines appliquées sur des tumeurs fibreuses en facilitent la résolution. L'expérience empirique a fait reconnaître que les plus actives d'entre elles sont les solutions de chlorhydrate d'ammoniaque, de sel marin et d'iodure de potassium. Les faits chimiques prouvent qu'elles jouissent de la propriété de dissoudre la fibrine. Si cette propriété concourt essentiellement à les rendre résolutive, le nitrate de potasse, dissolvant très-actif de la fibrine, pourrait aussi être employé pour dissoudre les tumeurs. Dans tous les cas, on distinguerait, entre tous ces résolutifs, ceux qui n'agissent que sur la fibrine, comme l'iodure de potassium, le sel marin, le nitrate de potasse, et ceux qui dissolvent tout à la fois la fibrine et les globules du sang, comme le sel ammoniac.

4°. Les solutions de sucre, jouissant seules entre toutes celles que j'ai expérimentées, de la propriété de conserver tout à la fois aux globules leur forme, et à la fibrine sa plasticité, méritent d'être étudiées sous le rapport thérapeutique comme elles l'ont été sous le rapport alimentaire.

. -- AOUT 1847.

RECHERCHES

Sur les phénomènes chimiques de l'évolution embryonnaire des Oiseaux et des Batraciens (1) ;

PAR MM. A. BAUDRIMONT ET MARTIN-SAINT-ANGE.

Introduction.

Les phénomènes de l'évolution embryonnaire des animaux sont nombreux et variés. Ils se trouvent en outre reliés par une mutualité qui les place sous une telle dépendance les uns des autres, que nous avons dû les aborder dans leur ensemble, aux divers points de vue de l'anatomie, de la physiologie et de l'organogénie. Il est résulté de nos observations, qu'elles se sont éclairées mutuellement, et que pas un fait nouveau n'a été observé dans une de ces branches des sciences naturelles sans conduire à de nouvelles recherches et à de nouveaux résultats dans les autres branches.

Il ne sera question dans ce Mémoire que de nos recherches de physiologie expérimentale.

Si les êtres qui forment la partie accessible du globe que nous habitons se divisent immédiatement en deux groupes fort distincts, ceux doués d'organes, caractères de la vie, et ceux qui en sont dépourvus, il n'est pas moins évident qu'il existe entre ces êtres une relation intime due à la nature matérielle des éléments qui les constituent les uns et les autres. La matière possédant des propriétés, soit statiques, soit dynamiques, qui l'accompagnent partout où elle se trouve engagée, il en résulte que les êtres vivants,

(1) Extrait du Mémoire qui a remporté le grand prix des Sciences physiques, proposé par l'Académie des Sciences, pour l'année 1846.

parfaitement distincts des corps bruts, par cela même qu'ils sont vivants, ne possèdent pas moins un grand nombre de propriétés qui leur sont communes avec ces derniers corps; c'est ainsi qu'ils sont pesants, élastiques, et qu'ils ont une forme limitée dans l'espace par le concours de plusieurs forces qui se tiennent en équilibre.

Les phénomènes dynamiques, observés chez les corps bruts, sont essentiellement mécaniques, ou physiques, ou chimiques, selon qu'ils sont relatifs à des masses plus ou moins considérables ou aux éléments les plus intimes qui constituent ces dernières. Par une conséquence de ce qui précède, on observe chez les êtres vivants des phénomènes mécaniques, comme les mouvements des animaux; des phénomènes physiques, comme ceux présentés par les organes de la vision ou de l'audition; et des phénomènes chimiques, comme ceux de la nutrition ou de la respiration. Cela étant, il devient évident que la mécanique, la physique et la chimie peuvent être d'un secours immense pour étudier certains ordres de phénomènes physiologiques.

La chimie n'est certainement point appelée à créer des êtres vivants, ni les organes, ni même les éléments des organes de ces êtres: ce n'est point là son rôle; mais il est évident qu'elle possède des méthodes d'investigation toutes spéciales, propres à l'étude de la constitution des êtres organiques et d'une partie des phénomènes qu'ils présentent. Sans ces méthodes, les meilleurs observateurs et les hommes les plus profonds n'auraient pu qu'inventer des hypothèses plus ou moins spécieuses, plus ou moins vraisemblables; hypothèses qui n'auraient jamais eu pour elles le caractère d'une vérité démontrée, et qui, par cela même, n'auraient pu servir à l'avancement de la science, puisqu'elle ne peut progresser qu'en allant du connu à l'inconnu, et en s'appuyant sur des vérités irrécusables.

C'est si étrée de cette pensée, que l'Académie

a mis au concours la question suivante : *Déterminer par des expériences précises quelle est la succession des changements chimiques, physiques et organiques qui ont lieu dans l'œuf pendant le développement du fœtus chez les Oiseaux et les Batraciens.* C'est pour répondre à une partie de cette question, que les expériences qui font partie de ce Mémoire ont été entreprises.

Non-seulement les métamorphoses qui surviennent dans l'œuf fécondé et soumis à l'incubation, métamorphoses qui semblent se rattacher à notre propre origine et nous en dévoiler les mystères, sont dignes par elles-mêmes d'attirer l'attention au plus haut degré; mais elles méritent encore un intérêt bien puissant, par cela même qu'elles sont liées intimement avec les phénomènes de la nutrition observés chez les animaux adultes.

La nutrition des animaux, quoique peu compliquée en apparence, puisqu'au premier abord elle paraît pouvoir être représentée par une équation dans laquelle seraient, d'un côté, tous les aliments, et, de l'autre, la partie de ces aliments qui se trouverait assimilée et celle qui se trouverait éliminée, n'offre pas moins d'immenses difficultés à celui qui veut l'aborder dans son ensemble. Il est évident qu'il suffirait de déterminer deux de ces trois éléments pour en déduire le troisième : par exemple, en tenant compte des aliments et des produits excrétés, on pourrait facilement connaître les produits assimilés. Chez l'œuf fécondé, soumis à l'incubation, le problème de la nutrition paraît plus simple à résoudre; car les aliments et leur produit organisé se trouvent renfermés sous la même enveloppe : il suffit donc de prendre un œuf à deux époques différentes de l'incubation, d'apprécier s'il perd et s'il gagne quelque chose pendant ce temps, et d'en tenir compte.

Cette partie du problème a été résolue d'une manière assez satisfaisante, en opérant sur les œufs des oiseaux; mais il restait encore d'autres parties non moins importantes qui

ont été l'objet d'un grand nombre d'expériences, et qui n'avaient point encore été suffisamment approfondies jusqu'à ce jour.

Le développement organique des Batraciens a été aussi l'objet d'observations et d'expériences qui ont donné des résultats analogues à ceux observés chez les oiseaux.

L'étude chimique des modifications qui surviennent dans l'œuf fécondé soumis à l'incubation avait à peine été l'objet des investigations de quelques expérimentateurs, et laissait ainsi un champ vaste et nouveau à explorer.

On avait observé depuis longtemps que les poids absolu et spécifique des œufs changeaient pendant l'incubation : Geoffroy Saint-Hilaire est le premier qui ait déterminé la variation du poids absolu avec quelque exactitude. En 1825, MM. Prévost et Dumas ont fait des expériences sur le même objet, en opérant sur des œufs fécondés et non fécondés. De plus, en incinérant des œufs frais et des œufs couvés à terme, ces savants ont vu que le poids de la matière anorganique demeurait sensiblement invariable pendant l'incubation, tandis qu'il y avait une perte réelle de matière organique; et ils affirment que *cette perte de poids provient en grande partie de l'eau qui s'est évaporée, et que le reste est dû à la transformation d'une certaine quantité de carbone en acide carbonique.* (Dictionn. classique d'Hist. naturelle, tome XII, pages 120 et suiv.; Annales des Sciences naturelles, tome IV, page 48.)

En novembre 1837, M. Chevreul, dans des *considérations générales et inductions relatives à la matière des êtres vivants*, dit : *Entre la germination et le développement du germe dans l'œuf, il y a ce rapport, qu'une certaine température et le contact de l'oxygène atmosphérique sont indispensables, et cette différence, que la plupart des graines ne germent qu'en prenant de l'eau au dehors; tandis que les œufs, au moins ceux des oiseaux, contiennent une grande quantité de liquide qu'il*

n'en faut pour le développement du germe. En effet, d'après mes expériences, ils en perdent un cinquième environ, terme moyen, pendant l'incubation. Le jeune végétal trouve dans la graine, comme le jeune animal dans l'œuf, tout ce qui est nécessaire à son développement, sauf la température, le gaz atmosphérique, et, pour la germination, l'eau qui vient du dehors.... M. Chevreul n'a pas fait connaître les expériences qui lui ont donné de tels résultats.

En 1842, à la fin de son *Essai de statique chimique des êtres organisés*, M. Dumas reproduit les expériences faites en 1822 avec M. Prévost, et consignées dans le *Dictionnaire classique d'Histoire naturelle*.

MM. Schwann et Magnus ont entrepris des expériences par lesquelles ils ont démontré l'indispensable nécessité de la présence de l'air pendant l'incubation des œufs des oiseaux.

Après ces observations si précises, on ne peut grouper que des faits mal observés et qui offrent les contradictions les plus choquantes. Erman affirme avoir opéré l'incubation dans des gaz irrespirables; et, d'autre part, M. Bischoff et M. Dulk ont reconnu que la chambre à air renfermait un gaz contenant jusqu'à 0,27 d'oxygène. M. Wagner, qui reconnaît la fonction respiratoire de l'allantoïde, veut concilier ces faits plutôt que d'admettre la possibilité d'une erreur d'observation. M. Prout (*Philosophical Transactions*, 1822) admet, à la suite d'expériences, que la quantité de chaux contenue dans l'œuf est plus grande après qu'avant l'incubation. Cela est vrai si l'on rapporte la quantité de chaux à l'œuf pris avant ou après l'incubation, et si l'on ne tient pas compte de la perte de poids éprouvée par ce dernier; cette observation a d'ailleurs été discutée par M. Berzelius, qui a indiqué l'origine probable de l'erreur de M. Prout.

Le résumé historique qui vient d'être exposé fait voir

que quelques points à peine de l'étude des phénomènes chimiques de l'incubation ont été élucidés; mais qu'il importait de la reprendre sous divers points de vue pour en obtenir la confirmation, et qu'en réalité presque tout était encore à faire. En effet, il fallait d'abord étudier l'influence que les agents ambiants exercent sur l'œuf pendant l'incubation, voir si l'air y pénétrait, s'il s'y trouvait modifié; en un mot, ce qu'il perdait et ce qu'il gagnait pendant la durée de ce phénomène. Après cette première étude, il restait encore à rechercher les modifications survenues dans la nature des éléments organiques contenus dans l'œuf, et c'est là évidemment une des questions les plus dignes d'intérêt: en un mot, quelles sont les modifications successives que les éléments organiques contenus dans l'œuf des oiseaux, albumine et matières grasses, éprouvent sous l'influence de la fécondation et de l'incubation; comment s'opère le passage d'un élément dans un autre; quels sont les éléments organiques simplement modifiés ou si profondément altérés qu'ils semblent être le résultat d'une véritable création. La répartition de la matière anorganique ou incombustible méritait aussi d'attirer l'attention, car elle joue un rôle immense et modifie profondément les propriétés des tissus qu'elle ne fait que pénétrer.

Après avoir étudié les œufs qui subissent leur incubation dans l'air, il restait à les comparer avec ceux qui la subissent dans l'eau. On verra, dans ce travail, que ces derniers réclament les mêmes influences que les premiers. De l'étude attentive des principaux phénomènes de l'évolution embryonnaire, il est résulté que les fonctions de plusieurs organes des animaux, soit temporaires, soit persistants, ont été déterminées avec une grande précision, et que, par la nature même de ce travail qui exigeait que les faits fussent étudiés dès leur origine, il est résulté une plus grande simplicité et, par suite, une analyse plus complète qui a permis de les embrasser leur étendue, à partir du moment de

leur première apparition jusqu'à leur entier développement chez l'être complet et adulte. C'est ainsi que la respiration, la formation du squelette et, en général, celle de tous les éléments organiques ont pu être comparées dans toute l'étendue de la vie d'un animal, depuis l'état embryonnaire jusqu'à son développement complet, et, par suite, dans toute l'échelle animale. Dans le grand travail dont celui-ci n'est qu'un extrait, on verra d'ailleurs que toutes les modifications de forme des éléments organiques et l'évolution des organes ont été étudiées en même temps, et qu'une fois qu'un fait a été bien établi, il a conduit à de nouvelles recherches faites dans un but déterminé : c'est ainsi que la fonction respiratoire de l'œuf étant bien démontrée, nous avons été conduits à rechercher la structure de la coquille des œufs aériens, comment l'air y pénétrait, et, par suite, à étudier la perméabilité des enveloppes muqueuses des œufs aquatiques des batraciens.

PREMIÈRE PARTIE.

INFLUENCE DES CIRCONSTANCES SUR LE DÉVELOPPEMENT DES EMBRYONS DES ANIMAUX OVIPARES.

Les phénomènes de l'évolution embryonnaire, dépendant non-seulement de la nature intrinsèque des œufs, mais bien encore des circonstances dans lesquelles ils se trouvent placés, nous avons dû porter notre attention sur ces deux ordres de choses. Nous commençons par l'étude des circonstances.

EXPÉRIENCES RELATIVES AUX ŒUFS AÉRIENS.

ŒUFS DES OISEAUX.

Les conditions nécessaires au développement de l'embryon contenu dans les œufs aériens, sont : la fécondation, une température déterminée, la présence d'une certaine quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère et celle de l'air

respirable. Désirant n'attirer l'attention que sur les phénomènes chimiques de l'incubation, il ne sera point question ici de la fécondation.

Influence de la température.

L'influence d'une température déterminée et suffisamment élevée pour que l'évolution embryonnaire des œufs des oiseaux s'opère, a été reconnue nécessaire depuis les temps les plus reculés. Les Égyptiens sont parvenus à faire éclore des poulets dans des fours entretenus à une douce température. Réaumur, qui a fait une longue étude de cette question au point de vue de l'économie industrielle, a fixé cette température au 32° degré de son thermomètre, degré qui correspond au 40° du thermomètre centigrade à mercure dont on se sert actuellement. Il résulte de nos expériences, que c'est effectivement bien cette température qui convient à l'incubation. Dans les nombreux essais que nous avons faits dans des étuves, nous avons vu que cette température reproduisait le phénomène naturel de la manière la plus exacte et la plus complète. Si la température s'abaisse jusqu'au 38° degré, les phénomènes de l'évolution embryonnaire ont encore lieu, mais ils se succèdent plus lentement; à une température inférieure à 38 degrés, ils s'arrêtent. Si la température s'élève, l'évolution est plus rapide. On peut atteindre le 42° degré sans faire périr les embryons; mais on ne peut dépasser cette température sans obtenir un effet contraire, c'est-à-dire sans arrêter tous les phénomènes vitaux.

Nous avons observé un phénomène assez singulier et inconnu jusqu'à ce jour : c'est qu'à une température d'environ + 50 degrés, continuée pendant un temps assez long il est vrai, l'albumine s'opacifie et subit ainsi un commencement de coagulation. On admet généralement que ce phénomène n'a lieu qu'à + 70 degrés. Ceci est vrai; mais il faudra maintenant que c'est lorsqu'on opère

d'une manière brusque ; car, comme cela vient d'être dit, en opérant lentement, la coagulation peut commencer à une température beaucoup plus basse.

Nous ajouterons ici, sans en faire un chapitre particulier, ce que l'on sait d'ailleurs, que les phénomènes de l'incubation, comme ceux de la germination, peuvent avoir lieu sans le concours de la lumière.

Influence de l'humidité atmosphérique.

Les expériences nombreuses et variées que nous avons faites sur l'incubation des œufs des oiseaux nous ont permis de constater que la présence d'une certaine quantité d'eau dans l'atmosphère était indispensable pour qu'elle eût lieu.

Si l'on fait couvrir des œufs dans un vase clos, l'air qu'il contient se trouve bientôt complètement saturé de vapeur à la température où l'on opère, la transpiration de l'œuf se trouve supprimée, et l'embryon qu'il renferme périt infailliblement dans un temps qui varie selon la capacité du vase.

Nous nous sommes assurés de l'exactitude de ce résultat en faisant passer dans l'étuve un courant d'air saturé d'eau, afin d'être bien certain que ce n'était pas le manque d'air qui était cause de l'accident observé. D'une autre part, si l'on cherche à déterminer l'incubation dans un appareil fermé de toutes parts, où l'on a placé un vase contenant de l'acide sulfurique concentré et où l'on établit un courant d'air desséché par le même agent, les embryons des œufs déjà couvés par une poule y périssent en peu de temps. Dans ce cas, la transpiration de l'œuf dépasse de beaucoup les limites de la transpiration normale, et c'est sans aucun doute la cause qui les fait périr.

L'air desséché par le chlorure calcique, dans les circonstances qui viennent d'être indiquées, ne fait pas périr les embryons aussi rapidement que celui qui a été desséché par l'acide sulfurique concentré ; mais il les tue infailliblement.

Tous ces faits, et l'explication que nous leur donnons,

sont démontrés d'une manière évidente par la perte de poids éprouvée par les œufs. On sait d'ailleurs que cette perte de poids a déjà été déterminée par Geoffroy-Saint-Hilaire, MM. Dumas et Prévost, M. Chevreul et le docteur Prout. Nous avons répété les expériences de ces savants, et nous avons vu en outre que, dans le cas où l'atmosphère est très-humide, la perte de poids des œufs, dans un temps et à une époque de l'incubation donnés, est de beaucoup inférieure à celle qui a lieu dans les circonstances ordinaires. Dans l'air desséché par le sulfate hydrique, au contraire, cette perte est beaucoup plus considérable, et telle, qu'en continuant l'expérience, l'œuf serait complètement desséché avant que le temps nécessaire à l'incubation fût écoulé.

Des expériences que nous avons faites, et que nous rapporterons plus tard, nous ont démontré que l'enveloppe calcaire des œufs des oiseaux avait principalement pour but, non-seulement de leur donner une certaine solidité, mais de régulariser et de modérer l'évaporation du liquide aqueux qu'ils renferment.

Nous devons avouer que ce n'est qu'après beaucoup de tâtonnements que nous sommes parvenus à opérer l'incubation dans des appareils fermés, et que la plus grande difficulté que nous ayons rencontrée a été d'entretenir l'air des appareils dans un état d'humidité convenable. Nous nous sommes enfin arrêtés à l'emploi du sel marin ordinaire desséché, comme corps hygroscopique, qui a parfaitement réussi.

Nous croyons devoir placer ici le tableau des observations que nous avons faites sur la perte de poids des œufs pendant l'incubation, en opérant sur trois couvées. Les résultats ont été obtenus en ne pesant qu'un seul œuf à la fois; car, malgré toutes précautions possibles, on ne pouvait enlever en même temps tous les œufs placés sous une poule sans l'empêcher.

*Tableau de la perte de poids éprouvée par les œufs
pendant l'incubation naturelle.*

JOURS.	PERTE.	JOURS.	PERTE.
1.....	0,00760	9.....	0,03422
2.....	0,01299	9½.....	0,05434
3½.....	0,01595	10½... ..	0,05792
4.....	0,01679	11½.....	0,06002
4½.....	0,01908	12½.....	0,07124
5.....	0,02384	13½.....	0,07325
5½.....	0,02582	14½.....	0,09500
6½.....	0,03477	16.....	0,07340
8½.....	0,04732	16.....	0,10670
8½.....	0,04011	19.....	0,14596
9.....	0,04693	21.....	0,13755
9.....	0,03058	Poulet criant, coq. percée.	0,15955

Les pertes éprouvées par les œufs pendant l'incubation ne se suivent pas avec régularité. Cela tient à ce que tous les œufs d'une même couvée ne sont pas également avancés, parce qu'ils ne sont pas tous soumis à une égale influence de la part de la mère, malgré le soin qu'elle a de les déplacer et de les retourner. Cela devient évident si l'on songe qu'il peut y avoir jusqu'à trois jours d'intervalle entre le premier poulet d'une couvée qui apparaît, et le dernier.

Des observations faites sur des œufs, qui ne sont point inscrites dans le tableau précédent, ont démontré que, lorsque la perte était très-inférieure à celle qui résulte des observations précédentes, les œufs étaient fort en retard ou n'étaient point fécondés. Cette seule observation suffirait pour établir que la perte de poids éprouvée par les œufs est une chose nécessaire, et qu'elle doit avoir lieu dans de certaines limites.

Huit œufs, pesant ensemble 523^{gr},60875, ont été abandonnés à eux-mêmes à une température de + 15 à + 17 degrés pendant cinq jours, et ont perdu 2^{gr},18775; ce qui

établit, pour chaque œuf, une perte égale à 0,00082 ; jour, ou environ le huitième de celle qui a lieu pendant l'incubation.

La perte moyenne de poids éprouvée par les œufs dans une atmosphère saturée d'humidité à une température de + 37 à + 40 degrés, a toujours été supérieure à 0,00082, et toujours inférieure à la moitié de celle qui a lieu pendant l'incubation normale.

Dans une atmosphère privée d'humidité par l'acide sulfurique, la perte journalière éprouvée par un œuf varie de 0,014 à 0,018, et est au moins le double de la perte normale.

Il résulte des observations précédentes que la perte de poids éprouvée par les œufs pendant l'incubation est un phénomène nécessaire à l'évolution organique et à la transformation des matériaux alimentaires en tissus déterminés.

On verra, dans l'article suivant, que la perte de poids éprouvée par les œufs est due, non-seulement à une perte d'eau, mais aussi à une perte d'azote, et qu'elle n'est qu'une perte apparente, parce qu'en même temps il y a une absorption d'oxygène qui la diminue d'une quantité notable. La véritable perte est donc égale à la perte observée, plus le poids de l'oxygène absorbé.

Influence de l'air.

L'intervention de l'air dans le phénomène de l'incubation est demeurée inconnue jusque dans ces derniers temps. Quelques physiologistes ont tenté des expériences dont les résultats contradictoires laissaient beaucoup à désirer. Cuvier attachait une grande importance à la solution de cette question et a témoigné le désir qu'on s'en occupât. Convaincu que l'étude de ce phénomène était effectivement de la plus haute importance pour la physiologie générale, nous nous y sommes appliqués pendant quatre années consécu-

es, et nous avons constamment varié nos expériences, afin d'obtenir des résultats aussi complets que possible.

Non-seulement nous avons constaté la nécessité de l'intervention de l'air pendant l'incubation des œufs aériens, mais nous ne nous sommes point bornés à ces résultats : nous avons cherché par où et comment les produits de l'incubation se frayaient un passage au travers de la coque de l'œuf. Cela nous a conduits à étudier d'une manière expérimentale la constitution anatomique de cet organe accessoire.

Dans toutes les expériences qui suivent, nous nous sommes servis d'une étuve à triple paroi et à double enceinte, que l'on pouvait chauffer facilement avec des veilleuses. Après quelques tâtonnements, nous sommes parvenus à entretenir cette étuve à une température constante, en faisant varier le nombre des veilleuses et la longueur de leurs mèches. L'étuve interne était en tôle de fer ; elle était chauffée extérieurement et renfermée dans une double enveloppe de bois dont les parois étaient disposées de manière que l'air échauffé passât entre elles avant de se répandre au dehors. La boîte de tôle s'ouvrait en avant et était percée de deux ouvertures latérales, auxquelles étaient fixées des tubulures destinées à donner passage à des tubes communiquant avec le vase contenant les œufs. *Pl. III, fig. 1, 2 et 3.*

Dans les premières expériences, les œufs étaient introduits dans un petit panier en fil de laiton, que l'on suspendait à un crochet attaché à la voûte d'une cloche en verre. Cette cloche était dressée sur ses bords et se fixait sur une glace à l'aide de caoutchouc fondu. Sous la cloche, on plaçait un thermomètre et un vase contenant un corps hygroscopique, qui pouvait être pesé quand cela était nécessaire. Ayant constaté, par la suite, que le caoutchouc fondu absorbait de l'oxygène, nous l'avons remplacé par un mastic formé de deux parties de cire et d'une de colophane fondues

ensemble. Ce dernier mastic est encore celui qui a servi pour enduire les œufs dans les expériences sur les fonctions de la chambre à air.

Dans les dernières expériences, la cloche précédente a été remplacée par une éprouvette tenue horizontalement. Cette éprouvette était percée à son sommet pour recevoir un tube, et était fermée à l'aide d'un bouchon de liège entièrement recouvert du mastic décrit précédemment. Ce bouchon était aussi traversé par un tube, *Pl. III, fig. 3*. A l'aide de ces tubes, il était facile d'établir un courant de gaz dans l'appareil.

Les expériences entreprises dans l'intention de déterminer le rôle de l'air dans l'incubation ont été faites à l'aide d'appareils fort simples et sont faciles à répéter; celles ayant pour but de déterminer les proportions des produits sont d'une exécution plus délicate et exigent des appareils plus compliqués.

Pour réussir dans les expériences qui vont être décrites, il est indispensable d'opérer sur des œufs déjà couvés pendant un certain nombre de jours et de ne pas les laisser trop longtemps dans l'appareil; sans cette dernière précaution, les embryons qu'ils renferment périssent toujours. Si l'on opère sur des œufs qui n'ont point éprouvé un commencement d'incubation, les résultats sont plus lents à obtenir, par là même moins évidents, puisque les œufs doivent séjourner dans l'appareil le moins de temps possible.

Expériences qualitatives.

Les phénomènes les plus faciles à démontrer sont la diminution du volume de l'air mis en présence d'œufs fécondés, soumis à l'incubation, et le développement de l'acide carbonique.

Absorption de l'oxygène de l'air. — Pour démontrer la diminution du volume de l'air, il suffit d'introduire des œufs, déjà à l'incubation depuis dix jours au moins,

dans une cloche, de la placer dans l'étuve, de chauffer celle-ci jusqu'à $+ 40$ degrés, et, lorsque la température est devenue stationnaire, de faire communiquer l'intérieur de cette cloche avec un manomètre à eau : peu à peu on voit le liquide s'élever dans le manomètre de manière à indiquer une diminution du volume du gaz contenu dans la cloche, *Pl. III, fig. 4.*

Si l'on continue l'expérience pendant un temps trop considérable, le volume de l'air redevient ce qu'il était primitivement. Nous reviendrons sur ce fait lorsqu'il sera question des fonctions de la chambre à air.

Production d'acide carbonique. — Pour constater la formation de l'acide carbonique, rien n'est plus commode que d'employer un courant d'air déterminé par un vase aspirateur. L'air est d'abord complètement privé d'acide carbonique en traversant une dissolution d'hydrate potassique, puis de longs tubes contenant de la ponce imprégnée de la même dissolution, et enfin des tubes à ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré.

L'air, complètement privé d'acide carbonique, traverse le vase contenant les œufs, et de là on le force de traverser un condenseur de Liebig contenant de l'eau de baryte, *Pl. IV, fig. 7.* Cet appareil donne bientôt l'indice de la présence de l'acide carbonique par la formation d'un dépôt abondant de carbonate barytique. Nous avons constaté, d'ailleurs, que le produit ainsi obtenu se dissolvait avec effervescence dans l'azotate hydrique, et qu'il y était complètement soluble.

Expériences quantitatives.

Pour déterminer les quantités relatives de l'air employé et des produits de l'incubation, deux sortes d'appareils ont été mis en usage : les uns étaient à *courant constant*, les autres à *courant alternatif*.

A l'aide des premiers appareils on peut déterminer

exactement la perte de poids éprouvée par les œufs, le poids de l'eau et celui de l'acide carbonique exhalés ; mais on ne connaît ni la variation du volume de l'air, ni la quantité d'oxygène absorbé, ni le volume de l'azote exhalé. En faisant usage des derniers appareils, on connaît le volume de l'air au commencement et à la fin de l'expérience, celui de l'azote, celui de l'oxygène et la perte de poids des œufs ; mais l'on n'a pas le poids de l'eau exhalée. Enfin, en combinant les deux sortes d'appareils dont il vient d'être question, nous sommes parvenus à réunir tous les éléments du problème et à les déterminer en une même expérience.

Expériences faites avec des appareils à courant constant.

L'appareil employé pour ces expériences est représenté dans la *Pl. III, fig. 1* : il se compose d'abord d'une longue suite de tubes destinés à priver l'air d'eau et d'acide carbonique ; l'air passe d'abord dans une dissolution de potasse caustique, puis dans un long tube imprégné du même produit, de là sur du chlorure calcique poreux, et de celui-ci sur de la ponce imprégnée de sulfate hydrique. Les tubes communiquent en outre avec des flacons remplis des mêmes matières, et présentent ainsi une très-grande surface absorbante. L'air parvient ensuite dans la cloche où se fait l'incubation : là se trouve un vase contenant du chlorure calcique, puis dans une suite de tubes destinés à le dépouiller d'eau et d'acide carbonique. Un tube à chlorure calcique, qu'on ne pèse pas, termine l'appareil et s'oppose à ce que la vapeur d'eau provenant du vase aspirateur puisse pénétrer dans les tubes collecteurs et vienne troubler les résultats.

Les expériences suivantes ont été faites avec l'appareil qui vient d'être décrit.

21 juin 1843. — Trois œufs de poule, couvés naturellement pendant six jours, sont soumis à l'expérience ; un

vase contenant du chlorure calcique est placé sous la cloche avec les œufs.

L'expérience dure trois jours pleins, pendant lesquels on fait passer 112 litres d'air sec et privé d'acide carbonique dans l'appareil.

Résultat.

Poids des œufs avant l'expérience	180 ^{gr} ,6950
Perte de poids des œufs	4,9455
Eau recueillie	5,1950
Acide carbonique recueilli	0,7840
Carbone contenu dans l'acide carbonique . . .	0,2136

28 juin 1843. — Trois œufs de poule, couvés naturellement pendant seize jours, sont soumis à l'expérience; un vase contenant du chlorure calcique est placé sous la cloche contenant les œufs.

L'expérience dure trois jours, comme la précédente.

Résultat.

Poids des œufs avant l'expérience	150 ^{gr} ,6720
Perte de poids des œufs	6,2865
Eau recueillie	6,1030
Acide carbonique recueilli	1,7970
Carbone contenu dans l'acide carbonique . . .	0,4673

Dans ces deux expériences le poids de l'eau recueillie est beaucoup plus considérable qu'il ne serait dans l'incubation normale; cela est dû à l'emploi de l'air sec, qui, comme nous l'avons déjà fait remarquer, produit une évaporation rapide des fluides de l'œuf.

Corollaire.

Chacune des expériences précédentes a été faite sur trois œufs et a duré trois jours; il en résulte que, si l'on divise par 9 le résultat obtenu, on obtient le produit d'un œuf en vingt-quatre heures. On voit ainsi que, dans ce

laps de temps, un œuf couvé de neuf à douze jours émet $0^{\text{sr}},087$ d'acide carbonique, contenant $0,0024$ de carbone provenant de sa propre substance, et que le reste est de l'oxygène emprunté à l'air. Un œuf couvé de seize à dix-neuf jours émet jusqu'à $0^{\text{sr}},1997$ d'acide carbonique, contenant $0^{\text{sr}},0519$ de carbone et $0^{\text{sr}},1478$ d'oxygène.

Ces derniers nombres sont beaucoup plus forts que les précédents, et cela tient à ce que, du seizième au dix-neuvième jour, les organes respiratoires et l'appareil de la circulation sont beaucoup plus développés que du neuvième au douzième jour, puisque ce n'est qu'à la fin de cette dernière époque, que l'allantoïde, organe éminemment respiratoire, commence à se souder à la pointe de l'œuf de la poule.

Expériences faites avec des appareils à courant alternatif.

Les appareils à courant alternatif comprenaient essentiellement l'étuve qui a été décrite précédemment et deux gazomètres. Ces gazomètres étaient en verre, très-longs et très-étroits, afin de rendre les variations de volumes faciles à apprécier. Les divisions étaient gravées sur le verre, et chacune d'elles correspondait à 10 centimètres cubes. Il était facile de les subdiviser par appréciation.

L'intérieur du vase contenant les œufs communiquait de chaque côté avec un des gazomètres. Ces appareils étaient maintenus dans une dépendance mutuelle, à l'aide d'une corde de soie qui les tenait suspendus sur deux poulies, de telle manière qu'en abaissant l'un d'eux, l'autre montait, et *vice versa*. L'inspection des *Pl. III, fig. 5*, et *Pl. IV, fig. 6*, fera comprendre facilement cette disposition.

L'air dans lequel on opérait l'incubation était ainsi clos de toutes parts, et l'on pouvait facilement le faire circuler dans l'appareil de manière à l'y renouveler et à en opérer le mélar

Entre les vases contenant les œufs et les gazomètres, on pouvait placer à volonté une suite d'appareils collecteurs propres à dépouiller l'air de l'eau et de l'acide carbonique qu'il pouvait contenir. Cette modification a été indiquée toutes les fois qu'il en a été fait usage.

Les œufs étant introduits dans l'appareil après avoir été pesés, et celui-ci étant fermé, on attendait quelques instants pour que l'équilibre de la température pût s'établir. On régularisait les niveaux intérieurs et extérieurs du liquide contenu dans les gazomètres, et l'on procédait à la détermination des données expérimentales qui devaient précéder l'expérience. Ces données étaient la température de l'étuve, celle des gazomètres, la pression barométrique, le volume du gaz constaté à l'aide des gazomètres, et l'heure à laquelle commençait l'expérience; alors on allumait l'étuve et l'on en fermait les portes.

Pendant toute la durée de l'expérience, on faisait marcher les gazomètres afin de faire circuler l'air dans l'appareil et d'en opérer le mélange. A la fin, surtout, cette dernière opération était répétée rapidement et un grand nombre de fois de suite.

A la fin de l'expérience, on notait la date et l'heure, on éteignait les veilleuses; l'étuve était ouverte, et l'on attendait qu'elle fût refroidie à la température ambiante. Alors on déterminait de nouveau la température de l'étuve et celle des gazomètres, la pression, le volume, etc. Enfin on détachait un gazomètre, celui qui porte un robinet dans la planche; et, en opérant une pression sur l'un d'eux et tournant le robinet, on pouvait déterminer l'écoulement du gaz qu'ils renfermaient, et le recueillir pour être soumis à l'analyse.

La quantité d'acide carbonique a été déterminée en absorbant ce gaz par la potasse et en opérant sur l'eau; celle de l'oxygène l'a été par l'hydrogène à l'aide d'un eudiomètre. Le phosphore n'a été employé que lorsque les mé-

langes n'étaient point inflammables par l'étincelle électrique; car les résultats obtenus par cet agent ne peuvent inspirer la moindre confiance, même en faisant une correction pour la vapeur de phosphore qui pourrait rester mélangée avec l'azote. A la suite de plusieurs de ces expériences, les chambres à air des œufs ont été ouvertes sous l'eau, et l'on a procédé à l'analyse du gaz qu'elles renfermaient. Quelquefois on mêlait le gaz contenu dans les chambres de plusieurs œufs; quelquefois on opérait sur chaque œuf en particulier. Enfin les œufs étaient ouverts, et l'on examinait avec soin l'état dans lequel ils se trouvaient.

Les expériences faites dans les appareils à courant alternatif vont être exposées, en allant des plus élémentaires à celles qui présentent le plus de développement et donnent de plus amples renseignements.

Les trois expériences suivantes font connaître les changements survenus dans la composition de l'air, en opérant dans un appareil complètement fermé.

11 mai 1844. — Quatre œufs de poule, couvés naturellement pendant quinze jours, sont placés sous une cloche de verre, avec un thermomètre et un vase contenant du sel marin desséché.

L'appareil se compose de la cloche contenant les œufs, de deux tubes latéraux communiquant avec des éprouvettes remplies de chlorure calcique, et celles-ci avec les gazomètres, *Pl. III, fig. 5*.

L'expérience dure cinq jours pleins.

Poids des œufs avant l'expérience.....	147 ^{gr} ,602
Perte de poids des œufs.....	2,152

Composition de l'air de l'appareil après l'expérience.

Acide carbonique.....	0,0401 ^{gr}
Oxygène.....	0,1028
Azote.....	0,8571

9 juin 1844. — Trois œufs de poule sont placés dans l'appareil précédent; seulement les éprouvettes à chlorure de calcium sont supprimées, pour diminuer autant que possible le nombre des ligatures, et pour être assuré que l'appareil ferme bien.

L'expérience dure trois jours.

Poids des œufs avant l'expérience.....	164 ^{gr} ,800
Perte de poids des œufs.....	1,530

Composition de l'air de l'appareil après l'expérience.

Acide carbonique.....	0,0456 ^{gr}
Oxygène.....	0,1033
Azote.....	0,8511

11 août 1844. — Deux œufs de dinde, couvés depuis environ quinze jours, sont placés dans une éprouvette horizontale. Le caoutchouc fondu est entièrement supprimé. L'appareil est le même que le précédent.

L'expérience a été commencée le 11 août à 12^h 30^m; l'étuve a été éteinte le 12, à 2 heures de l'après-midi; les gaz ont été analysés à 4^h 40^m.

Poids des œufs avant l'expérience.....	153 ^{gr} ,840
Perte de poids des œufs.....	0,530

Composition de l'air de l'appareil après l'expérience.

Acide carbonique.....	0,0119 ^{gr}
Oxygène.....	0,1749
Azote.....	0,8132

Après l'expérience, on trouve qu'un des deux œufs n'était pas fécondé, et cela explique suffisamment la faiblesse des résultats obtenus.

Après avoir éteint la veilleuse de l'étuve, une forte pression a été établie sur les gazomètres et maintenue pendant une heure, sans que les niveaux primitivement

établis aient subi la moindre variation ; nous nous sommes assurés ainsi que l'appareil fermait parfaitement bien , et que les résultats de cette expérience ne pouvaient laisser le moindre doute sur leur exactitude.

Corollaire.

Les résultats des trois expériences précédentes sont exactement dans le même sens, et l'on en déduit :

1°. Après l'expérience, l'oxygène est toujours en quantité beaucoup plus faible qu'avant; sa quantité s'abaisse jusqu'à 0,1028 du gaz contenu dans l'appareil, au lieu de 0,2081 qui s'y trouvait avant qu'elle commençât.

2°. Il y a toujours production d'acide carbonique : la quantité de ce gaz croît jusqu'à 0,0456, au lieu de 0,0005 qui se trouvent ordinairement dans l'air.

3°. Le volume de l'oxygène restant dans l'appareil, ajouté à celui de l'acide carbonique produit, ne représente point l'oxygène contenu dans l'air avant l'expérience.

Tout en donnant de nouveaux renseignements, les expériences précédentes laissent encore beaucoup à désirer; car, indépendamment de ce qu'elles ne donnent pas des nombres absolus, la disparition de l'oxygène peut être expliquée de plusieurs manières différentes : 1° il a pu être simplement absorbé; 2° il a pu demeurer en quantité invariable, et de l'azote a pu se dégager; 3° enfin de l'oxygène a pu être absorbé, et de l'azote a pu être exhalé dans le même temps.

Les expériences suivantes ont été entreprises pour résoudre les questions précédentes ; elles font connaître :

1°. Le volume de l'air employé et la variation qu'il éprouve pendant l'incubation;

2°. La quantité d'oxygène absorbé;

3°. Celle de l'acide carbonique exhalé :

4°. La $\frac{1}{2}$ du volume de l'azote.

On connaît d'ailleurs, comme dans tous les cas précédents, la perte de poids éprouvée par les œufs; mais la quantité d'eau produite n'est pas donnée directement, et elle ne peut être déduite que par le calcul (*voir le corollaire, page 221*).

Comme dans les expériences précédentes, les données expérimentales sont supprimées, et l'on n'en fait connaître que le résultat.

16 juin 1844. — Quatre œufs de poule, couvés naturellement depuis quatorze jours révolus, sont introduits dans un appareil composé d'une cloche et des gazomètres seulement, sans éprouvettes à chlorure calcique pour dessécher les gaz; en outre des œufs, la cloche renferme un vase contenant du chlorure sodique et un thermomètre.

L'expérience commence le 16 juin, à 12^h15^m; l'étuve est éteinte le 18, à 5 heures de l'après-midi; les gaz sont mesurés à 7^h6^m du soir.

Poids des œufs avant l'expérience	219 ^{gr} ,770
Poids des œufs après l'expérience.	217 ^{gr} ,065
Différence ou perte.	2 ^{gr} ,705
Volume de l'air avant l'expérience, réduit à 0 degré et 76 centimètres de pression barométrique.	4268 ^{cc} ,27
Volume de l'air après l'expérience.	4031 ^{cc} ,67
Différence ou absorption	236 ^{cc} ,60

Composition de l'air de l'appareil en volumes et en poids.

		Volume.	Poids.
		^{cc}	^{gr}
Avant l'expérience. {	Oxygène.	887,28	1,2784
	Azote.	3380,40	4,2594
Après l'expérience. {	Acide carbonique.	228,19	0,4518
	Oxygène.	345,51	0,4975
	Azote	3457,97	4,3570

Corollaire.

Oxygène employé.....	542,27 ^{cc}	0,7809 ^{gr}
Oxygène dans le gaz carbonique	228,19	0,3286
Oxygène absorbé	314,08	0,4523
Azote exhalé.....	77,48	0,0976
Carbone brûlé	228,19	0,1264
Eau exhalée (par le calcul)	»	2,9333

26 juin 1845. — Deux œufs de poule, couvés naturellement pendant un nombre de jours que nous n'avons pu connaître exactement, sont placés dans l'appareil. Celui-ci se compose essentiellement d'une éprouvette placée horizontalement et contenant du sel marin desséché, *Pl. III, fig. 3.*

L'expérience commence le 26 juin, à 5^h30^m du soir, et finit le 27, à 5 heures.

Après l'expérience, on trouve qu'un seul œuf était fécondé, mais que le deuxième n'était pas corrompu.

Poids des œufs avant l'expérience	111 ^{gr} ,500
Poids des œufs après l'expérience ..	110 ^{gr} ,705
Différence ou perte.....	0 ^{gr} ,795

Volume de l'air à 0 ^e degré et 76 centimètres de pression barométrique, avant l'expérience	1943 ^{cc} ,16
Volume de l'air après l'expérience.....	1898 ^{cc} ,28
Différence ou absorption	44 ^{cc} ,88

Composition de l'air de l'appareil en volumes et en poids.

		Volume.	Poids.
Avant l'expérience.	Oxygène.....	404,16 ^{cc}	0,5820 ^{gr}
	Azote	1539,00	1,9390
Après l'expérience.	Gaz carbonique ..	66,82	0,1316
	Oxygène.....	254,56	0,3665
	Azote	1576,90	1,9869

Corollaire.

Gaz oxygène employé	^{cc} 149,60	^{gr} 0,2154
Gaz oxygène absorbé	82,78	0,1192
Gaz oxygène dans le gaz carbonique . .	66,82	0,0962
Azote exhalé	37,90	0,0477
Carbone brûlé	66,82	0,0373
Eau exhalée (par le calcul)	"	0,8292

28 juin 1845. — La disposition de l'appareil est la même que celle de l'expérience précédente.

Trois œufs de poule, couvés naturellement depuis le 15 juin, à 3 heures de l'après-midi, sont employés pour cette expérience. Elle commence le 28 juin, à 5^h30^m du soir. L'étuve est éteinte le lendemain, à 11^h15^m du matin.

Poids des œufs avant l'expérience	^{gr} 188,450
Poids des œufs après l'expérience	187,640
Différence ou diminution de poids des œufs	0,810

L'air du laboratoire, le gaz contenu dans les chambres à air des œufs et celui de l'appareil, sont analysés et donnent les résultats suivants :

	Laboratoire.	Appareil.	Chambre à air.
	^{gr}	^{gr}	^{gr}
Oxygène	0,2067	0,1640	0,2041
Azote	0,7933	0,8212	0,7959
Gaz carbonique . .	Indéterminé.	0,0148	0,0000

Volume de l'air de l'appareil à 0 degré et 76 centimètres

de pression barométrique, avant l'expérience	^{cc} 2220
Volume de l'air après l'expérience	2182
Différence ou diminution de volume	38

Composition de l'air de l'appareil en volumes et en poids.

		Volume.	Poids.
		^{cc}	^{gr}
Avant l'expérience.	Oxygène	461,76	0,6649
	Azote	1758,24	2,2154
Après l'expérience.	Oxygène	357,85	0,5153
	Azote	1791,86	2,2577
	Gaz carbonique . .	32,29	0,0639

Corollaire.

Gaz oxygène employé	^{cc} 103,91	^{gr} 0,1496
Gaz oxygène dans le gaz carbonique . . .	32,29	0,0465
Gaz oxygène absorbé	71,62	0,1031
Azote exhalé	33,62	0,0423
Carbone brûlé	32,29	0,0281
Eau exhalée (par le calcul)	"	0,9835

1^{er} juillet 1845. — L'appareil est le même que celui qui a servi pour les deux expériences précédentes.

On emploie trois œufs couvés depuis le 15 juin sous la même poule que les précédents.

L'expérience commence à 11^h30^m du matin ; l'étuve est éteinte le 2 juillet, à 5^h30^m du matin. Les mesures sont prises à 9 heures.

A la fin de l'expérience, on trouve que les œufs étaient tous trois fécondés, couvés et en bon état.

Poids des œufs avant l'expérience	^{gr} 165,480
Poids des œufs après l'expérience	164,754
Perte de poids	0,726

Le gaz des chambres à air, ainsi que celui de l'appareil, sont soumis à l'analyse et donnent les résultats suivants, en volumes :

	Appareil.	Chambre à air.
	^{gr}	^{gr}
Oxygène	0,0943	0,1741
Azote	0,8474	0,7874
Acide carbonique	0,0583	0,0385

Le gaz des trois chambres à air occupait 12 centimètres cubes, à + 18°,5 et à 7574 dimillimètres de pression barométrique.

Volume de l'air de l'appareil à 0 degré et 76 centi-

mètres de pression barométrique, avant l'expérience	2201 ^{cc}
Volume de l'air après l'expérience	2136
Différence ou diminution de volume	65

Composition de l'air des gazomètres.

		Volume.	Poids.
		^{cc}	^{gr}
Avant l'expérience. .	{ Oxygène.....	458,0	0,6595
	{ Azote.....	1743,0	2,1962
Après l'expérience. .	{ Gaz carbonique..	124,5	0,2465
	{ Gaz oxygène	201,4	0,2900
	{ Gaz azote.....	1810,1	2,2807

Corollaire.

Oxygène employé	256,6 ^{cc}	0,3695 ^{gr}
Oxygène absorbé	132,1	0,1902
Oxygène dans le gaz carbonique.....	124,5	0,1793
Azote exhalé.....	67,1	0,0845
Carbone brûlé	124,5	0,0672
Eau exhalée (par le calcul).....	»	0,7645

Corollaire des expériences faites dans l'appareil à courant alternatif.

Les expériences précédentes ont marché toutes dans le même sens et ont démontré qu'indépendamment de la production de l'acide carbonique, les œufs absorbent de l'oxygène et exhalent de l'azote pendant l'incubation. Le carbone brûlé a été déduit du volume de l'acide carbonique produit. Quant à l'eau qui n'a pu être recueillie, elle a été calculée en considérant que la perte de poids des œufs ne représente pas leur perte réelle, puisqu'ils absorbent de l'oxygène; or cette perte, plus le poids de l'oxygène absorbé, doivent donner une somme égale aux poids réunis de l'eau, de l'azote et du carbone exhalés. Ceci donne naissance à une équation dans laquelle la quantité de l'eau est la seule inconnue. Il est donc facile de la connaître.

On verra plus tard, qu'indépendamment de l'eau, de l'azote et du carbone, les œufs perdent encore un produit sulfuré; mais sa quantité n'a pas encore pu être déterminée directement (1). La quantité d'eau obtenue par le calcul

(1) Un œuf pesant 50 grammes perd, en moyenne, 0,055 de soufre pen-

serait donc à diminuer de toute la quantité du produit sulfuré, si celle-ci était connue.

Dans les expériences précédentes, la quantité d'acide carbonique exhalée est toujours plus faible que celle de l'oxygène absorbé ; mais il se pourrait bien que ces deux quantités fussent égales, car nous avons opéré avec des gazomètres à eau, dans lesquels celle-ci était recouverte d'un opercule de liège verni, il est vrai ; mais il a pu se perdre une petite quantité de gaz, quoique nous nous soyons assurés qu'en remplissant la cuve des gazomètres avec de l'eau distillée bouillie, elle ne donnait point l'indice de la présence de l'acide carbonique par l'eau de baryte à la fin de l'expérience.

Expériences faites dans un appareil complet.

Les renseignements donnés par les expériences précédentes sont très-importants, puisqu'ils permettent de constater directement la formation de l'acide carbonique, la diminution de l'oxygène, l'exhalation de l'azote et la perte de poids des œufs ; cependant, afin d'obtenir des renseignements encore plus précis et plus complets, des appareils ont été combinés de manière à avoir, comme précédemment, la perte de poids des œufs, la variation totale du volume de l'air, la diminution de l'oxygène, l'exhalation de l'azote et de l'acide carbonique par des pesées, et, de plus, le poids de l'eau exhalée.

L'appareil employé, semblable aux précédents, possède en outre, de chaque côté, et entre le récipient de l'étuve et les gazomètres, une série de tubes collecteurs propres à absorber l'eau et l'acide carbonique. Entre les tubes et les gazomètres, il y avait un long tube en U rempli de ponce et de sulfate hydrique, puis une grande éprouvette à pied contenant une quantité considérable de chlorure calcique, poreux, afin que l'air venant des gazomètres puisse se dépouiller complètement d'humidité, *Pl. IV, fig. 6.*

dant l'incu
perte peut :

re s'en va à l'état d'hydrogène sulfuré, cette
58.

Tout en signalant les avantages offerts par l'appareil qui vient d'être décrit, il est convenable d'en faire connaître les inconvénients. Dans cet appareil, les œufs sont soumis à l'influence de l'air complètement dépouillé d'humidité, et ils y souffrent réellement : aussi l'expérience ne doit-elle durer que le moins de temps possible ; en outre, l'appareil est si compliqué, que l'on ne peut avoir la certitude qu'il ferme parfaitement, et que l'on est exposé ainsi à une grande chance d'erreur. L'expérience qui va être décrite a été reprise trois fois, et ce n'est que la dernière qui nous a paru marcher régulièrement : encore présente-t-elle un résultat qui renferme une anomalie ou une erreur.

Le récipient à œufs de l'étuve contenait du sel marin desséché ; les tubes collecteurs formaient deux séries semblables, une à droite et une à gauche, et étaient ainsi disposés en allant de l'étuve aux gazomètres :

N° 1. Tube à sulfate hydrique concentré.

N° 2. Tube à sulfate hydrique concentré.

N° 3. Ponce et potasse dissoutes.

N° 4. Sulfate hydrique.

N° 5. Sulfate hydrique non pesé.

Le n° 1 était destiné à recueillir l'eau du récipient aux œufs échappée à l'action du sel marin ; le n° 3 devait absorber le gaz carbonique ; les n°s 2 et 4 avaient pour but de recueillir l'eau d'évaporation des tubes à potasse, quel que fût le sens du courant de l'air ; enfin, le n° 5 achevait de dessécher l'air venant des gazomètres, et qui avait passé sur du chlorure calcique.

Les trois expériences faites avec l'appareil qui vient d'être décrit ont toujours indiqué une perte d'eau et d'acide carbonique pour les œufs, et une perte d'oxygène pour l'air, ainsi que cela a été constamment observé dans les expériences précédentes. Celle du 15 juillet 1844 mérite seule d'être rapportée ; elle est faite sur quatre œufs de poule et commencée à 1 heure du soir. L'étuve est éteinte le 16, à 5 heures du soir ; les gaz sont mesurés deux heures après.

Données expérimentales.

	Avant l'expér.	Après l'expér.	Différences.
	^{gr}	^{gr}	^{gr}
Poids de quatre œufs.	199,1030	198,3250	0,7780
Vase à sel marin	40,6260	40,9430	0,3170

Tubes de droite.

N° 1. Sulfate hydrique. . .	129,8800	130,0565	0,1765
N° 2. Sulfate hydrique. . .	175,4170	175,5250	0,1080
N° 3. Potasse	127,2815	127,4330	0,1515
N° 4. Sulfate hydrique. . .	171,8350	171,9150	0,0800

Tubes de gauche.

N° 1. Sulfate hydrique. . .	131,2045	131,4040	0,1995
N° 2. Sulfate hydrique. . .	117,6450	117,7350	0,0900
N° 3. Potasse	128,8955	128,8860	—0,0095
N° 4. Sulfate hydrique. . .	157,2475	157,3065	0,0590
Pression atmosphérique. .	755 ^{mm} ,4	759 ^{mm} ,5	
Température de l'étuve. . .	+ 20°	+ 20°	
Tempér. des gazomètres. .	+ 19°	+ 18°,4	
Gaz contenu dans les gazomètres.	169 ^{div}	146 ^{div} ,4	

Composition de l'air des gazomètres à la fin de l'expérience.

	I.	II.	III.	IV.
Air des gazomètres.	38,4	32,0	35,5	38,5
Air des gazomètres + hydrogène.	64,6	54,0	58,0	60,1
Résidu.	48,0	40,7	43,0	44,0

D'où l'on déduit la composition moyenne de l'air après l'expérience :

Oxygène.	0,14065
Azote	0,85635

Résultat du calcul.

Perte de poids des œufs.	^{gr}	0,7780
Poids de l'eau recueillie.		0,6930
Poids de l'acide carbonique.		0,4790
Volume de l'air à 0 degré et 76 cen- timètres de pression barométr. {	Avant l'expérience.	3655 ^{cc}
	Après l'expérience.	3508 ^{cc}

Composition de l'air de l'appareil en volumes et en poids.

	Avant l'expérience.		Après l'expérience.	
	Volume.	Poids.	Volume.	Poids.
Oxygène	^{cc} 760	^{gr} 1,0944	^{cc} 491	^{gr} 0,7070
Azote	2895	3,6477	3017	3,8014

Corollaire.

	Poids directs. Poids corrigés.	
Perte de poids éprouvée par les œufs..	^{gr} 0,7780	^{gr} 0,7780
Eau exhalée	0,6930	0,6930
Acide carbonique produit	0,4790	0,4790
Carbone contenu dans l'ac. carbonique.	0,1305	0,1305
Oxygène employé	0,3874	0,6970
Oxygène employé dans l'ac. carbonique.	0,3485	0,3485
Oxygène absorbé	0,0389	0,3485
Azote exhalé	0,1537	0,1537

Conformément aux principes qui nous ont servi précédemment pour calculer la perte d'eau éprouvée par les œufs pendant l'incubation, la perte de poids des œufs, ajoutée au poids de l'oxygène qu'ils absorbent, devait donner une somme égale à celle des poids du carbone brûlé et de l'eau plus l'azote exhalés ; mais l'expérience a donné 0^{gr},8169 pour la première somme, et 0^{gr},9772 pour la seconde, sommes dont la différence est 0^{gr},1603. Cette différence, peu considérable d'une manière absolue, est assez grande relativement aux données de l'expérience. Quelle que soit la cause de cette différence anormale, on peut rétablir les faits d'une manière assez exacte, en admettant que le volume de l'oxygène absorbé était égal à celui existant dans l'acide carbonique, résultat qui est un des plus positifs de ceux obtenus. Si l'on admet ce fait, qui paraît très-vraisemblable, on a le résultat suivant :

Perte de poids des œufs.	0 ^{gr} ,7780	} somme = 1 ^{gr} ,0265
Oxygène absorbé.	0,3485	
Eau exhalée par les œufs.	0,6950	} somme = 0,9772
Carbone de l'acide carbonique. .	0,1305	
Azote exhalé.	0,1537	
Différence.	0,0493	

Cette nouvelle différence est dans les limites des erreurs inhérentes à une expérience si difficile à conduire et faite à l'aide d'un appareil si compliqué.

Détermination de la capacité de l'appareil qui a servi pour faire l'expérience du 15 juillet 1845.

Dans les expériences précédentes, la capacité de l'appareil a été déterminée en le remplissant avec de l'eau mesurée soigneusement, et en négligeant les faibles variations de volume qui pouvaient survenir par la dissolution des parties solubles.

Ce procédé, très-simple en apparence, est difficilement applicable à un appareil compliqué; il a, en outre, l'inconvénient d'occasionner la perte de tous les produits employés, et de faire qu'ils ne puissent servir plusieurs fois. Ces inconvénients sont graves, surtout à cause du temps considérable qu'un appareil de cette nature exige pour être monté. Afin d'éviter cet embarras, nous avons déterminé la capacité de notre appareil par un procédé plus simple, qui repose entièrement sur l'élasticité des gaz et sur la variation de volume qu'ils éprouvent lorsqu'on vient à la changer. L'instrument qui nous a servi est un flacon à deux tubulures, dont une inférieure, latérale, et une ordinaire, supérieure et médiane, *Pl. IV, fig. 9*. A la tubulure inférieure est adapté un tube coudé qui se relève verticalement et parallèlement à l'axe du flacon; à la tubulure supérieure est adapté un autre tube coudé pouvant être fermé d'un robinet d'acier. Ces deux tubes

sont parfaitement scellés, de manière à supporter une pression sans donner issue à l'air.

Avant de commencer l'expérience, on introduit du mercure dans l'appareil jusqu'au-dessus de l'ouverture du tube latéral, pour intercepter la communication avec l'air extérieur. Cela étant fait, si l'on joint le vase ainsi préparé à un appareil quelconque fermant bien et renfermant un gaz permanent, on peut en connaître la capacité en ajoutant un volume connu de mercure dans le flacon, par la tubulure latérale : le gaz se trouve alors comprimé, et sa nouvelle élasticité est indiquée par la différence des niveaux du mercure dans le vase et dans le tube latéral.

Soient p la pression de l'air au moment de l'expérience, x le volume du gaz à déterminer, v le volume du mercure ajouté, et p' l'élasticité du gaz après avoir ajouté le mercure. La quantité de gaz n'ayant pas changé, il est évident que les deux volumes successifs sont en raison inverse des pressions auxquelles ils sont soumis, et que l'on a l'équation

$$px = p'(x - v),$$

équation dont on déduit la valeur de x :

$$\frac{p'v}{p' - p} = x.$$

On tient compte de l'abaissement du mercure par la capillarité dans le tube latéral. Cela est facile à faire en mettant du mercure dans le flacon reposant sur une base horizontale, laissant le robinet ouvert et mesurant la différence des niveaux à l'aide d'un cathétomètre.

On tient aussi compte du mercure contenu dans le tube, au-dessus du niveau de celui contenu dans le flacon. Cela est encore facile en mesurant la longueur d'une colonne de mercure dans le tube et en la versant ensuite dans un tube étroit et bien gradué pour en connaître le volume.

Enfin, on retranche du volume total, trouvé par l'observation, la capacité du vase qui sert pour faire l'expérience.

Pour appliquer l'instrument qui vient d'être décrit, à la détermination de la capacité de l'appareil qui nous a servi pour faire l'expérience d'incubation du 15 juillet 1845, les gazomètres ont été séparés de cet appareil; une de ses extrémités a été fermée, et l'autre a été réunie à l'instrument.

Voici les données de l'expérience :

Pression atmosphérique.....	754 ^{mm} ,7
Abaissement du mercure dans le tube par la capillarité.....	0 ^{mm} ,325
Capacité de 1 millimètre de longueur du tube latéral.....	0 ^{cc} ,01616
Capacité de l'instrument, en tenant compte du mercure ajouté en premier lieu pour intercepter la communication avec l'air extérieur.	1093 ^{cc} ,63
Mercure ajouté.....	150 ^{cc}
Niveau inférieur du mercure.....	155 ^{mm} ,8
Niveau supérieur.....	188 ^{mm} ,5

OEufs DES REPTILES ET DES MOLLUSQUES TERRESTRES.

Des expériences de même ordre que celles décrites précédemment ont été faites sur des œufs d'animaux des classes inférieures aux oiseaux. Les œufs sur lesquels on a opéré sont ceux de la couleuvre à collier, du lézard gris et de l'*Helix hortensis*, L.

OEufs de la couleuvre à collier.

Première expérience. — Le 20 juillet 1844, à 8 heures du soir, dix œufs de couleuvre à collier ont été placés dans un vase fermant bien, *Pl. IV, fig. 8*, muni de deux tubes opposés, dont l'un communiquait avec un appareil destiné à le priver d'acide carbonique, et l'autre, avec un condenseur de Liebig contenant de l'eau de baryte. Le condenseur était réuni à un vase aspirateur qui permettait de faire passer un courant d'air dans tout l'appareil. Avant d'arriver dans le vase aux œufs, l'air passait dans un flacon

Le boteur rempli d'une dissolution concentrée de potasse barytique, de là dans un long tube en U rempli de ponce imprégnée de la même dissolution, de là dans un tube contenant de la ponce et de l'eau distillée destinée à entretenir les œufs dans un état convenable d'humidité. En peu de temps l'eau de baryte a été troublée; et le lendemain, 21 juillet, à 10 heures du matin, il y avait une quantité considérable de carbonate barytique formé dans le condenseur, *Pl. IV*, *Fig. 7*.

Il résulte de cette expérience que les œufs de la couleuvre collier émettent du gaz carbonique pendant l'incubation, de même que ceux des oiseaux. Cette production d'acide carbonique, qui est, à n'en pas douter, le résultat d'une véritable combustion, est sans doute la cause à laquelle il faut attribuer l'élévation de température des œufs des ophidiens pendant l'incubation : phénomène qui a été observé, d'une manière très-positive, par M. Valenciennes, sur les œufs du python à double raie.

Deuxième expérience. — Le 21 juillet, les œufs de l'expérience précédente ont été pesés, puis introduits dans le même vase et placés dans l'étuve, et celui-ci mis en communication avec les gazomètres, après avoir enlevé les éprouvettes à chlorure calcique, afin de conserver à l'air l'humidité qui convient pour ces sortes d'œufs qui sont privés d'enveloppe calcaire et se dessèchent très-facilement.

L'étuve a été entretenue à une température de $+ 30$ degrés.

L'air du laboratoire a été analysé le même jour, afin de le comparer aux résultats obtenus :

Air	34,5	} d'où oxygène = 0,2087
Air + hydrogène	52,0	
Résidu	30,4	

Poids des œufs avant l'expérience	31,081 ^{gr}
Poids après l'expérience	30,535
Différence	0,546

A la fin de l'expérience, l'air contenu dans l'appareil a été soumis à l'analyse; il a donné le résultat suivant :

Acide carbonique.....	^{gr} 0,0085
Oxygène.....	0,1834
Azote.....	0,8081

Dans cette expérience comme dans les précédentes, on voit qu'il y a de l'acide carbonique produit et que le volume de ce gaz, ajouté à celui de l'oxygène restant dans l'air, ne reproduit pas celui qui s'y trouvait auparavant : d'où il faut conclure que de l'oxygène a été absorbé. Le calcul total de l'expérience a, de plus, démontré qu'il y avait eu de l'azote exhalé.

Troisième expérience. — Le 23 juillet 1845, vingt-deux œufs de couleuvre à collier ont été introduits dans le récipient de l'étuve. L'expérience a été commencée à 12^h35^m et terminée le 25, à 11 heures du matin :

Poids des œufs avant l'expérience.....	^{gr} 100,35
Poids après l'expérience.....	88,97
Différence ou perte.....	11,38

Volume de l'air avant l'expérience, réduit à 0 degré et à 76 centimètres de pression barométrique.....	2191 ^{cc}
Volume de l'air après l'expérience.....	2081
Différence ou absorption.....	110

Composition de l'air de l'appareil en volumes et en poids.

		Volume.	Poids.
		^{cc}	^{gr}
Avant l'expérience.	{ Oxygène.....	456	0,6566
	{ Azote.....	1735	2,1861
Après l'expérience.	{ Acide carbonique.	133	0,2633
	{ Oxygène.....	185	0,2664
	{ Azote.....	1765	2,2214

Corollaire.

Oxygène employé.....	271	0,3902
Oxygène dans le gaz carbonique.....	133	0,1915
Oxygène absorbé.....	138	0,1976
Azote exhalé.....	28	0,0353
Carbone brûlé.....	»	0,0718

Cette expérience faite sur les œufs de la couleuvre à collier a donné des résultats entièrement conformes à ceux donnés par les œufs des poules, à cela près que l'azote exhalé est en quantité relativement plus faible que celui émané de ces derniers œufs.

OEufs du lézard gris.

Des œufs de lézard gris ont été introduits dans un petit vase et soumis à un courant d'air privé d'acide carbonique qui passait ensuite dans un condenseur de Liebig contenant de l'eau de baryte, comme dans la première expérience sur les œufs de couleuvre. Ils ont donné naissance à du carbonate barytique, comme on devait s'y attendre.

OEufs de l'Helix hortensis, L.

Le 14 juillet 1844, vingt-sept œufs de l'*Helix hortensis* sont introduits dans un large tube de verre contenant du sable mouillé. Ce sable avait été chauffé au rouge blanc et agité au contact de l'air à cette haute température, pour être assuré qu'il ne renfermerait aucune matière carbonée pouvant donner du gaz carbonique.

Ce tube ainsi disposé a été soumis à un courant d'air privé d'acide carbonique, qui se rendait ensuite dans un condenseur de Liebig contenant de l'eau de baryte, comme dans les expériences précédentes. Cet appareil est représenté *Pl. IV, fig. 7*. Du carbonate de baryte s'est formé dans le condenseur, et nous en avons constaté la nature en le dissolvant dans l'azotate hydrique.

L'expérience a marché pendant trois jours. Les œufs du limaçon n'ont pas souffert, car nous les avons gardés dans de la terre humide où ils sont éclos : le 18 octobre 1844, ils vivaient encore.

Résumé.

Les œufs aériens des oiseaux, des reptiles proprement dits et des mollusques terrestres donnent naissance à de l'acide carbonique pendant l'incubation ; on doit regarder ce fait comme étant général dans la nature, et il est éminemment probable que, dans tous les cas, il y a exhalation d'azote et absorption d'oxygène.

Tous les éléments relatifs à l'influence de l'air atmosphérique sur les œufs aériens se trouvent réunis dans le tableau suivant :

DATES des expériences.	NATURE DES ŒUFS, âge d'incubation et observa- tions.	NOMBRE des œufs.	POIDS initial des œufs.	DURÉE de l'expé- rience.	PORTE de poids.	GAS OXYGÈNE				GAS CARBONIQUE		GAS AZOTE exhalé.		CAR- BONE	EAU exha- lée.	DIMINU- TION du vo- lume de l'air.
						employé.		absorbé.		Vo- lume.	Poids.	Vo- lume.	Poids.			
						Vo- lume.	Poids.	Vo- lume.	Poids.							

Résultat direct de l'expérience.

16 juin 1844....	4 œufs couvés naturellement pendant quinze jours.....	4	219,770	52.45	2,705	542,27	0,7809	314,08	0,4528	228,19	0,4514	77,48	0,0976	0,1264	2,9333	236,60
26 juin 1845....	Œufs de poule incubés natu- rellement.....	2	111,500	24.00	0,795	149,60	0,2154	82,78	0,1192	66,82	0,1323	37,90	0,0477	0,0373	0,8292	44,88
28 juin 1845....	Œufs de poule couvés natu- rellem. depuis treize jours..	3	168,450	19.45	0,810	103,91	0,1496	71,62	0,1031	32,29	0,0639	33,62	0,0423	0,0281	0,9836	38,00
1 ^{er} juillet 1845.	Œufs de poule couvés natu- rellem. depuis quinze jours..	3	165,480	18.00	0,725	256,60	0,3695	132,10	0,1902	124,50	0,2465	67,10	0,0845	0,0672	0,7648	65,00
23 juillet 1845....	Œufs de couleuvre à col- lier.....	22	100,350	46.25	11,380	271,00	0,3902	138,00	0,1976	133,00	0,2633	28,00	0,0853	0,0737	11,4686	110,00

Résultat donné par un œuf en vingt-quatre heures.

16 juin 1844....	Œuf de poule couvé naturel- lem. pendant quatorze jours	1	54,942	24.00	0,3503	61,58	0,0888	35,71	0,0514	25,94	0,0516	8,810	0,0111	0,0102	0,3355	26,90
26 juin 1845....	Œuf de poule couvé natu- rellement.....	1	55,750	24.00	0,3075	74,80	0,1077	41,35	0,0596	33,41	0,0681	18,95	0,0239	0,0187	0,4146	22,44
28 juin 1845....	Œuf de poule couvé naturel- lement pend. treize jours..	1	62,810	24.00	0,3329	42,74	0,0615	29,46	0,0424	13,28	0,0263	13,83	0,0174	0,0115	0,4043	1,95
1 ^{er} juillet 1845.	Œuf de poule couvé natur. pendant quinze j.; bon état.	1	55,160	24.00	0,3221	113,95	0,1640	58,65	0,0844	55,30	0,1095	29,79	0,0375	0,0298	0,3597	29,08
Moyennes des quatre observations.....		»	57,165	»	0,3282	73,27	0,1055	41,29	0,0595	31,98	0,0634	17,84	0,0225	0,0176	0,3736	20,09
Résultat donné par un œuf de couleuvre en vingt-quatre heures.....		»	4,56	24.00	0,2674	6,3685	0,0092	3,24	0,0046	3,125	0,0062	0,6590	0,0063	0,0017	0,2695	2,58

Résultat donné en vingt-quatre heures par un œuf ramené au poids de 100 grammes.

16 juin 1844....	Couvé naturellement pendant quatorze jours	»	100,000	24.00	0,6373	112,08	0,1616	65,07	0,0935	47,21	0,0939	16,03	0,0202	0,0185	0,6106	48,96
26 juin 1845....	Couvé naturellement pendant x jours.....	»	»	»	0,5515	135,63	0,1932	74,17	0,1068	59,94	0,1185	33,99	0,0426	0,0334	0,7437	40,25
28 juin 1845....	Couvé naturellement pendant treize jours.....	»	»	»	0,5300	68,06	0,0980	46,90	0,0675	21,14	0,0418	22,02	0,0277	0,0183	0,6441	3,10
1 ^{er} juillet 1846.	Couvé naturellement pendant quinze jours.....	»	»	»	0,5839	206,58	0,2973	105,60	0,1630	100,25	0,1985	54,00	0,0679	0,0540	0,6158	52,72
Moyennes des quatre observations.....		»	»	»	0,5757	130,59	0,1875	72,94	0,1052	57,14	0,1082	31,51	0,0396	0,0310	0,6285	38,77
Résultat donné par 100 grammes d'œufs de couleuvre à collier.....		»	»	24.00	5,8640	139,68	0,2039	71,05	0,1017	68,53	0,1359	14,43	0,0182	0,0379	5,9100	56,57

Observations.

1°. La perte de poids des œufs est donnée par deux pesées directes, faites, l'une avant, l'autre après l'expérience.

2°. Le volume de l'oxygène employé a été déterminé directement; son poids est calculé.

3°. Le volume de l'oxygène absorbé est la différence entre le volume de l'oxygène employé, ou disparu, et celui contenu dans le gaz carbonique; son poids est calculé.

4°. Le volume du gaz carbonique et celui du gaz azote exhalés ont été observés directement; leur poids est calculé.

5°. Le poids du carbone brûlé est déduit par le calcul de celui de l'acide carbonique formé.

6°. Le poids de l'eau exhalée par les œufs a été calculé. Voir page 221, l'équation qui donne cette quantité d'eau.

**EXPÉRIENCES TOXICOLOGIQUES FAITES SUR LES OEUFS DE POULE
SOU MIS A L'INCUBATION.**

Pour compléter notre travail sur la respiration des œufs pendant l'incubation, il était important de rechercher l'influence que les gaz irrespirables exercent sur eux. Le manque d'air, un excès ou un défaut de transpiration pouvant empêcher l'évolution embryonnaire d'avoir lieu, il n'était pas douteux qu'il en serait de même en plaçant les œufs dans des gaz incapables d'entretenir la respiration, malgré les assertions contraires données par Erman. Nous avons opéré avec l'oxygène, l'hydrogène et l'acide carbonique. Chacun de ces gaz a donné lieu à des phénomènes dignes du plus grand intérêt au point de vue des modifications apportées dans l'évolution des embryons et de ses annexes.

L'appareil se composait de l'étuve et des deux gazomètres; il ne pouvait être rempli que par déplacement: aussi n'avons-nous jamais opéré sur des gaz purs; mais les gaz em-

ployés ont toujours été soumis à l'analyse, afin d'apprécier leur degré de pureté.

Incubation dans l'oxygène.

Première expérience.

3 juillet 1845. — Trois œufs de poule, couvés depuis le 15 juin, à 3 heures de l'après-midi, sont employés pour cette expérience. Elle est commencée à 11^h30^m et finie le 4, à 9^h30^m du matin.

L'oxygène employé pour faire cette expérience avait été préparé en chauffant du bioxyde de manganèse d'Allemagne non purifié, et il contenait du gaz carbonique. En ayant été prévenus trop tard, et les œufs étant à notre disposition, l'expérience n'en a pas moins été faite. Cela importait peu d'ailleurs, puisqu'en peu de temps l'air est altéré dans un appareil fermé, et contient alors du gaz carbonique.

Poids des œufs avant l'expérience.....	174,112 ^{gr}
Poids des œufs après l'expérience.....	173,470
Différence ou perte.....	0,642

Le gaz contenu dans l'appareil avant et après l'expérience, et celui des chambres à air, ont été soumis à l'analyse et ont donné les résultats suivants :

Composition moyenne des gaz.

	Avant l'expér.	Après l'expér.	Chambres à air.
Gaz carbonique..	0,0149	0,2207	0,0153
Gaz oxygène....	0,8397	0,5881	0,1964
Gaz azote	0,1554	0,1912	0,7883

Volume du gaz contenu dans l'appareil, réduit à 0 degré et à 76 centimètres de pression barométrique.

Avant l'expérience.....	1805 ^{cc}
Après l'expérience.....	1474
Différence ou absorption.....	331

Composition du gaz en volume et en poids. Avant l'expérience.

	Volume. cc	Poids. gr
Gaz carbonique.	27	0,0534
Gaz oxygène.	1516	2,1830
Gaz azote.	262	0,3301

Après l'expérience.

	Volume. cc	Poids. gr
Gaz carbonique.	325	0,6435
Gaz oxygène	867	1,2484
Gaz azote.	284	0,3578

Corollaire.

	cc	gr
Gaz oxygène employé.	649	0,9436
Gaz oxygène absorbé.	351	0,5054
Gaz oxygène dans le gaz carbonique.	298	0,4291
Gaz azote exhalé.	22	0,0277

Les œufs soumis à l'influence du gaz oxygène en absorbent donc une certaine quantité; ils émettent, en outre, du gaz carbonique et très-peu d'azote. Ces résultats sont, comme on devait s'y attendre, dans le sens de ce qui se passe dans l'air respirable; mais les œufs n'en ont pas moins subi des altérations profondes. Lorsqu'on les ouvre, on trouve que l'embryon est rouge; les vaisseaux sanguins sont fortement colorés; *l'allantoïde est très-résistante et a plus de 1 millimètre d'épaisseur*; l'amnios est rempli d'un liquide rouge cerise. Ce liquide contient des globules sanguins extravasés; ces globules, très-visibles au microscope, sont gonflés: ils sont beaucoup plus denses que le liquide dans lequel ils sont immergés, et se déposent rapidement à sa partie inférieure. Ce liquide s'altère rapidement et répand alors une forte odeur d'urine putréfiée. L'albumen est très-visqueux et presque membraneux; il est solidifié et blanchi dans quelques parties et présente l'aspect de l'albumine coagulée par la chaleur.

Deuxième expérience.

5 juillet 1845. — Deux œufs incubés artificiellement depuis dix jours sont soumis à l'expérience ; un troisième œuf, pris à côté des précédents, est ouvert : il est dans un état parfait, comme s'il avait été couvé par une poule.

L'expérience est commencée à 7 heures du soir ; elle est terminée à une heure que l'on a oublié de noter :

Poids des œufs avant l'expérience.....	123,467 ^{gr}
Poids des œufs après l'expérience.....	122,300
Différence ou perte.....	1,167

Les œufs portent les n^{os} 1 et 2. Les gaz contenus dans leurs chambres à air sont examinés séparément.

Composition du gaz de l'appareil.

	Avant l'expér.	Après l'expér.
Gaz carbonique.....	0,0248	0,0489
Gaz oxygène.....	0,8463	0,8007
Gaz azote.....	0,1289	0,1504

Composition du gaz des chambres à air.

	OEuf n ^o 1.	OEuf n ^o 2.
Gaz carbonique.....	0,0081	0,0112
Gaz oxygène.....	0,1712	0,9217
Gaz azote.....	0,8207	0,0671

Volume du gaz à 0 degré et à 76 centimètres de pression barométrique.

Avant l'expérience.....	1422 ^{cc}
Après l'expérience.....	1333
Différence ou absorption.....	89

Composition du gaz en volume et en poids. Avant l'expérience.

	Volume.	Poids.
	^{cc}	^{gr}
Gaz carbonique.....	35,3	0,0698
Gaz oxygène.....	1203,4	1,7329
Gaz azote.....	183,3	0,2309

Après l'expérience.

Gaz carbonique.....	65,0	0,1295
Gaz oxygène.....	1067,3	1,5369
Gaz azote.....	200,5	0,2526

Corollaire.

Gaz oxygène employé.....	136,1	0,1960
Gaz oxygène dans le gaz carbonique..	29,9	0,0430
Gaz oxygène absorbé.....	106,2	0,1529
Gaz carbonique produit.....	29,9	0,0592
Gaz azote exhalé.....	17,2	0,0216
Carbone dans le gaz carbonique.....	»	0,0161

L'œuf n° 1 est moins dense que l'eau. Ouvert, il paraît avoir subi l'incubation jusqu'au sixième jour et n'est point altéré.

L'œuf n° 2 est développé jusqu'au douzième jour, ainsi que cela devait être; mais il présente plusieurs modifications considérables : l'animal est rouge, l'allantoïde est fort épaissie, etc. Cet œuf présente d'ailleurs exactement les mêmes caractères que ceux de l'expérience précédente du 3 juillet 1845.

Incubation dans l'hydrogène.

16 juillet 1845. — L'appareil n'a pu être rempli autrement que par déplacement, et il y est resté de l'air. Cet air, dont il a été tenu compte par l'analyse, n'a pas troublé les résultats négatifs qui étaient attendus et que l'on eût eus en employant l'hydrogène pur.

Deux œufs de poule sont employés à cette expérience; ils étaient soumis à l'incubation naturelle depuis le 3 juillet, à 7 heures du soir.

L'expérience commence le 16, à 11^h 30^m; elle est terminée le 18, à 6^h 45^m du matin :

Poids des œufs avant l'expérience....	105 ^{gr} ,000
Poids des œufs après l'expérience....	103,370
Différence d'absorption.....	1,630

Composition du mélange gazeux contenu dans les gazomètres.

	Avant l'expér.	Après l'expér.
Gaz hydrogène.....	0,7481	0,6476
Gaz oxygène.....	0,0524	0,0580
Gaz azote.....	0,1995	0,2510
Gaz carbonique.....	0,0000	0,0164

Composition des gaz contenus dans les chambres à air.

	OEuf n° 1.	OEuf n° 2.
Gaz hydrogène.....	0,0000	0,0213?
Gaz oxygène.....	0,1115	0,1872
Gaz azote.....	0,8885	0,7915
Gaz carbonique.....	0,0000	0,0000

Volume du gaz de l'appareil à 0 degré et 76 centimètres de pression barométrique.

Avant l'expérience.....	1317 ^{cc}
Après l'expérience.....	1264
Différence ou absorption.....	53

Composition du gaz en volume et en poids. Avant l'expérience.

	Volume.	Poids.
Gaz hydrogène.....	985 ^{cc}	0,0886 ^{gr}
Gaz oxygène.....	69	0,0994
Gaz azote.....	263	0,3314

Après l'expérience.

	Volume.	Poids.
Gaz hydrogène.....	853 ^{cc}	0,0768 ^{gr}
Gaz oxygène.....	73	0,1051
Gaz azote.....	317	0,3997
Gaz carbonique.....	21	0,0415

Corollaire.

Hydrogène disparu.....	132 ^{cc}
Oxygène en plus.....	4
Azote en plus.....	54
Gaz carbonique exhalé.....	21

Ce corollaire conduit à penser que l'appareil ne fermait pas exactement, que de l'hydrogène a pu s'en échapper, et que de l'air a pu y rentrer. Quoi qu'il en soit, le plus important était de constater l'action toxicologique exercée par ce gaz sur les œufs, et ce résultat a été obtenu d'une manière très-satisfaisante. A l'autopsie des œufs on observe qu'ils offrent un contraste frappant avec ceux soumis à l'action de l'oxygène. En ouvrant les œufs par la chambre à air, on en aperçoit le fond, qui est jaune; l'embryon est pâle, *en partie résorbé* et recouvert d'un lambeau de membrane indéterminable. On n'aperçoit aucune trace de vaisseaux ni d'allantoïde; le jaune a perdu sa consistance, et il ne reste que très-peu d'albumen interne.

Il résulte de cette observation que, sous l'influence du gaz hydrogène, le sang et les tissus sont profondément altérés; que celui-là se décolore entièrement et que ceux-ci sont résorbés.

Incubation dans le gaz carbonique.

19 juillet 1845. — Trois œufs de poule, couvés naturellement depuis le 5 du mois courant, sont placés dans l'appareil à incubation, que l'on remplit de gaz carbonique par voie de déplacement.

Toutes les mesures sont prises, comme dans les expériences précédentes, pour obtenir des résultats complets; mais il y a une forte absorption de gaz par l'eau des gazomètres, et ces mesures sont ainsi devenues inutiles.

Avant l'expérience, le gaz de l'appareil contient 0^{sr},9164 d'acide carbonique; le reste est de l'air.

A la fin de l'expérience, le gaz contenu dans les chambres à air des œufs est soumis à l'analyse par la potasse et le phosphore. Il donne :

	N ^o 1.	N ^o 2.
Gaz carbonique	0,0163	0,0866
Gaz oxygène	0,1493	0,1729
(.	0,8344	0,7405

Un des œufs soumis à l'incubation dans le gaz carbonique a pu être complètement dénudé de sa coque calcaire sans éprouver aucune rupture. L'allantoïde présente de véritables ecchymoses ; le sang a une couleur rouge vif, comme celle du sang artériel. Plusieurs vaisseaux sont blancs, parce qu'ils ne renferment plus de sang ; d'autres présentent encore un filet rouge, et sont accompagnés d'un filet blanc : on ne peut déterminer lequel des deux est une veine ou une artère. Il est toutefois probable que c'est le système artériel qui est vide, puisque la respiration n'a pu avoir lieu, et que le sang a dû s'arrêter dans les capillaires de l'allantoïde où s'opère l'hématose.

Corollaire.

Les expériences toxicologiques dont le résultat est consigné dans ce paragraphe confirment parfaitement toutes celles qui précèdent, et démontrent comme elles la nécessité de l'intervention de l'oxygène pendant l'incubation des œufs aériens. Elles démontrent en outre, comme celles du même ordre, faites sur les têtards des batraciens, que ce qui est vénéneux pour les animaux adultes l'est aussi, et de la même manière, pour les embryons de ces mêmes animaux. Ces sortes d'expériences offrent en outre un grand intérêt par la nature des altérations produites par des agents déterminés. Les effets produits par l'oxygène, l'hydrogène et le gaz carbonique sont très-remarquables et fort distincts : ces deux derniers gaz ne peuvent point être considérés comme inactifs et seulement comme ne pouvant remplacer le gaz oxygène, car ils produisent des effets qu'il est impossible de confondre. Les expériences faites sur les têtards ont prouvé que l'hydrogène est réellement vénéneux ; c'est un agent réduisant qui, mis en contact avec le sang des capillaires, doit s'opposer complètement à l'hématose. Mais il fait plus encore, car il détruit le résultat de l'hématose, puisqu'il décolore complètement le sang, et qu'il fait que les

éléments des organes disparaissent. Il est probable que les agents réduisants en général, tels que le *grisou*, qui est un protocarbure d'hydrogène, et quelques émanations miasmatiques, peuvent agir comme l'hydrogène. C'est peut-être une certaine quantité de grisou répandue dans l'atmosphère des mines d'Anzin, qui a donné lieu à l'anémie épidémique qui a frappé les ouvriers de ces mines en 1811.

Il est bien désirable que l'on entreprenne des expériences complètes sur la respiration de l'homme et des animaux adultes, de même ordre que celles qui sont consignées dans ce Mémoire, et qu'on les fasse comparativement sur des individus atteints de différentes affections morbides : on y trouverait de précieux renseignements sur l'étiologie des maladies. Déjà nous avons fait construire des appareils considérables, et des expériences ont été tentées dans cette direction ; mais nous n'avons pas encore pu y consacrer le temps nécessaire pour en tirer des conséquences utiles. Il est bien désirable aussi que l'on perfectionne les moyens employés pour analyser l'air, et qu'on les rende aussi simples que possible afin qu'un grand nombre de médecins puisse les mettre en pratique. On obtiendrait ainsi une foule de renseignements sur les causes des maladies.

EXPÉRIENCES RELATIVES A LA STRUCTURE ET AUX FONCTIONS DE LA COQUE DE L'OEUF DES OISEAUX.

Sachant que la coque de l'œuf est perméable aux fluides élastiques, nous avons entrepris un grand nombre d'expériences pour en étudier la structure et pour connaître la manière dont ce phénomène pouvait s'opérer. Ce sont ces expériences que nous allons rapporter.

Constitution anatomique de la coque de l'œuf des oiseaux.

Si l'on plonge un œuf dans de l'eau contenant le huitième de son poids d'azotate ou de chlorure hydrique, après qu'on l'a lavé avec de l'eau pure, on trouve qu'il est recouvert d'une

membrane que l'on peut détacher de la coque calcaire, et qui y adhère encore par des espèces de brides qui le pénètrent en plusieurs endroits. Cette membrane a pu être complètement séparée en opérant sur des œufs de poule, de pintade et d'autruche. Examinée avec le plus grand soin et à l'aide du microscope, elle n'a point paru percée de trous. Elle est homogène; seulement elle est empreinte de la couleur qui forme la moucheture des œufs lorsqu'ils présentent cette particularité.

Des œufs ont été teints avec de la garance avant de les soumettre à l'action de l'eau acidulée, pour voir si la couleur qui les imprégnait alors permettrait de mieux en étudier la membrane épidermoïde : ce mode d'observation n'a fait que confirmer ce qui avait été vu antérieurement.

Si l'on prolonge l'action de l'eau acidulée sur les œufs, la partie calcaire se dissout peu à peu, et l'on obtient une seconde membrane généralement plus épaisse que la première et d'une apparence tomenteuse. L'œuf de la pintade se prête très-bien à ces opérations, à cause de l'épaisseur et de la résistance de ses membranes.

La partie calcaire de la coque a non-seulement pour but de donner de la solidité aux œufs, mais elle sert aussi à retarder l'évaporation des parties qui les constituent. Sans elle, un œuf serait complètement desséché avant la fin de l'incubation. Un œuf de pintade, qui avait été privé de coque calcaire par le chlorure hydrique, s'est desséché complètement en très-peu de jours, à une température qui a varié de $+ 15$ à 20 degrés. On sait d'ailleurs que la même chose arrive aux œufs de couleuvre, qui n'ont point de coque calcaire, qu'ils se dessèchent promptement dans un endroit sec, et qu'ils ne peuvent subir l'incubation que dans un lieu humide, où l'évaporation est nulle ou fort lente.

Injection de la coque de l'œuf. — Un grand nombre d'expériences ont été tentées pour injecter la coque de diverses espèces d'œufs. Nous sommes quelquefois parvenus

à y faire pénétrer l'injection ; mais elle a toujours été à une faible profondeur, et elle n'a jamais dépassé la troisième membrane de la coque. Pour cela, les œufs étaient placés dans un vase contenant une liqueur colorée, telle qu'une infusion de garance ou de l'encre ordinaire ; ils y étaient maintenus par une pression convenable, et étaient ensuite placés sur le récipient d'une machine pneumatique. L'air contenu dans le récipient était alors raréfié autant que possible ; celui contenu dans la chambre à air s'échappait à travers de la coque comme on le verra bientôt. En laissant ensuite rentrer l'air dans l'appareil, il exerçait une forte pression sur le liquide et le faisait pénétrer autant que possible dans l'enveloppe de l'œuf. Nous avons tenté d'injecter ainsi des œufs avec un sel de fer et de les faire macérer ensuite dans une dissolution de cyanoferrure potassique. Le liquide a quelquefois ainsi pénétré dans la coque calcaire, mais dans quelques points isolés seulement.

En général, l'épiderme se trouve teint, ainsi que les brides ou prolongements qu'il envoie dans les pores de la coque calcaire.

Nous avons injecté des œufs dont la coque était privée d'épiderme. Dans ce cas, l'injection pénétrait dans un plus grand nombre de points de la coquille, mais c'était toujours d'une manière diffuse.

Les expériences précédentes démontrent que la coque des œufs des oiseaux est formée par la réunion de trois membranes : une extérieure, épidermoïde, portant la variégature des œufs ; une moyenne, pénétrée de carbonate calcaire, et une interne, qui tapisse l'intérieur de l'œuf (1). Elles démontrent, en outre, que si les gaz traversent facilement l'enveloppe des œufs des oiseaux, les liquides n'y pénètrent qu'avec une extrême difficulté.

(1) On pourrait rapporter à la coque de l'œuf une quatrième membrane, très-résistante, qui sépare de la dernière qui vient d'être indiquée pour donner naissance à l'air.

Perméabilité de la coque de l'œuf des oiseaux pour les gaz. — Si nous n'avons pu parvenir à injecter régulièrement la coquille des œufs des oiseaux, il est très-facile d'en démontrer la perméabilité pour les gaz. Pour cela, il faut introduire un œuf sous une cloche remplie d'eau et la poser dans un petit vase contenant du mercure. Si l'on place cet appareil sous le récipient d'une machine pneumatique, et si l'on raréfie l'air qu'il renferme, on voit à l'instant même une multitude de bulles de gaz qui s'échappent de la coquille et qui se rassemblent dans la partie supérieure de la cloche qui recouvre immédiatement l'œuf. Parmi tous les points par où s'échappent les bulles de gaz, on en remarque de plus forts que les autres, qui sont toujours réunis deux à deux, et qui généralement sont répétés quatre fois sur la coquille d'un œuf de poule. Ces points sont difficiles à distinguer des autres parties de la coquille quand le gaz cesse de les traverser. Pour les reconnaître, à l'aide d'un crayon, la surface de quelques œufs a été divisée en compartiments, et chacun de ces compartiments a été désigné par une lettre de l'alphabet ou par un chiffre.

Le compartiment contenant les pores géminés étant déterminé, il était facile de les retrouver lorsque l'œuf était sorti du récipient; mais les dissections les plus minutieuses n'ont pu rien nous apprendre sur le trajet des canaux qui y aboutissent. Toutefois, l'existence de ces pores géminés étant bien constatée, il est permis de penser qu'ils remplissent quelque fonction spéciale.

*Expériences relatives aux fonctions de la chambre à air
des œufs des oiseaux.*

La résistance de la coque calcaire de l'œuf des oiseaux ne lui permettant pas de s'affaisser sur les parties qu'elle renferme à mesure que l'évaporation fait des progrès, deux membranes adossées se séparent, et laissent ainsi entre elles un espace qui se trouve rempli par l'air qui pénètre

au travers de la coque. C'est cet espace que l'on nomme *chambre à air*.

L'examen chimique de l'air contenu dans la chambre à air des œufs a été tenté par divers expérimentateurs, qui ont obtenu des résultats discordants. Nous avons à cet égard entrepris un très-grand nombre d'expériences qui ont donné des résultats toujours dirigés dans le même sens.

La capacité de la chambre à air des œufs dépendant de leur âge et des circonstances de leur conservation, il en résulte évidemment qu'elle est fort variable. Nous avons trouvé les nombres suivants pour exprimer sa capacité :

Onze œufs non couvés ont donné 7 centimètres cubes de gaz. Une autre fois, neuf œufs en ont donné $7\frac{1}{4}$. Dans ces circonstances, le gaz des chambres à air renferme à peine des traces d'acide carbonique et contient jusqu'à 0,21 d'oxygène.

Le 29 juin 1844, trois œufs non incubés contenaient 5^{cc},5 de gaz renfermant 0,1957 d'oxygène. Le même jour, un œuf couvé naturellement depuis dix à douze jours, retiré de la poule depuis dix heures, contenait 6^{cc},8 de gaz renfermant 0,1979 d'oxygène. Le même jour encore, pour connaître le trajet du gaz, un œuf couvé depuis vingt jours a été introduit sous une cloche contenant de l'eau de chaux, placée sur le mercure et sous le récipient d'une machine pneumatique. En raréfiant l'air, le gaz est sorti en traversant l'eau de chaux et n'a pas donné naissance à une seule trace appréciable de carbonate calcique, carbonate qui eût été visible, et qui eût indiqué si l'acide carbonique passait par les trous géminés ou par les pores ordinaires de la coquille de l'œuf. 5^{cc},6 de gaz ont été recueillis. Ce gaz, soumis à l'analyse, contenait 0,168 de gaz oxygène.

En consultant le tableau des expériences faites du 17 au 19 juillet, et du 22 au 24 du même mois de l'année 1845, expériences qui ont été faites en soumettant des œufs à l'incubation et introduits dans des sacs de caout-

choue, on verra que le gaz des chambres à air contenait toujours moins d'acide carbonique et plus de gaz oxygène que l'air ambiant, c'est-à-dire que l'air renfermé dans les sacs. Ce résultat est très-positif, et a été obtenu un assez grand nombre de fois pour qu'il ne puisse laisser aucun doute sur sa réalité.

On peut conclure des résultats précédents, que la coquille de l'œuf jouit d'une faculté spéciale qui lui permet d'absorber rapidement l'oxygène de l'air, de le conserver et d'émettre au dehors l'acide carbonique avec une facilité non moins grande.

Après quinze jours d'incubation, l'embryon et ses annexes sont libres dans l'intérieur de la membrane interne de la chambre à air; c'est-à-dire qu'ils n'y adhèrent en aucun point, et qu'ils flottent, pour ainsi dire, sur une couche d'air. Ce fait est bien réel; car nous avons pu un grand nombre de fois, après avoir enlevé soigneusement la coque calcaire de l'œuf du côté de la chambre à air, et coupé circulairement la membrane interne de cette même chambre, faire sortir l'embryon et ses annexes de l'intérieur de la coquille par le seul effet de la pesanteur, et sans que le sac allantoïdien, qui renferme toutes les autres parties, éprouve la moindre lésion.

A cette époque où la membrane allantoïdienne est parvenue à la pointe de l'œuf et s'y est complètement soudée déjà depuis quelques jours, il est évident que l'œuf respire par toute sa surface, puisque l'observation précédente démontre qu'il flotte dans une couche d'air. Cependant, comme l'aire respiratoire de l'œuf, d'abord presque nulle, s'étend peu à peu en s'éloignant de la cicatrice et en subissant les métamorphoses dont il est question dans la partie anatomique de ce Mémoire, nous avons cherché si l'oxygène arrivait aux parties internes de l'œuf uniquement par la chambre à air ou bien par toute la périphérie de l'œuf. Nous avons voulu de même déterminer si l'acide carbonique

que l'on rencontre en si petite quantité dans la chambre à air ne sortait point par les pores de la partie de la coque étrangère à la chambre à air. Pour cela, un grand nombre d'expériences ont été tentées, soit en vernissant des œufs complètement ou partiellement, soit en introduisant chacune de leurs extrémités dans un sac particulier, imperméable, et en cherchant la composition de l'air qu'ils renfermaient.

Voici le détail de quelques-unes de ces expériences : elles ont été faites dans une étuve qui fonctionnait parfaitement et qui donnait des résultats plus réguliers que l'incubation naturelle.

Le 5 juillet 1845, à 5 heures du soir, on entreprend une expérience sur neuf œufs de poule. Deux sont conservés dans l'état naturel pour servir de témoins ; un est verni en entier (1) ; trois sont vernis du côté de la chambre à air seulement ; trois autres sont vernis du côté opposé à la chambre à air.

Les œufs précédents sont ouverts le 12 du même mois, à 6 heures du matin, et sont trouvés dans l'état qui va être décrit.

Un œuf non verni est ouvert : il a parfaitement subi l'influence de l'incubation ; le vitellus est aux deux tiers recouvert par des vaisseaux.

L'œuf verni sur toute sa surface présente des traces de la veine primigéniale. Le vitellus est sans consistance ; l'albumen interne adhère à la membrane interne de la chambre à air. L'embryon est mort depuis plusieurs jours.

Les œufs dont la partie de la coque qui recouvre la chambre à air a été vernie sont tous trois dans le même état. L'albumen externe est demeuré fluide et s'est un peu opacifié ; l'albumen interne est demeuré limpide, mais il

(1) Le vernis employé est formé de 2 parties de cire et de 1 partie de colophane. On l'emploie en le tenant en fusion à la plus basse température possible.

a pris une grande consistance ; il adhère, d'une part, à la membrane interne de la chambre à air, et, d'autre part, à la pointe de l'œuf. Une membrane indéterminable présente quelques traces de vaisseaux. Dans un de ces œufs il y a un embryon rabougri qui ne présente qu'un rudiment du pédicule de l'allantoïde.

Les trois œufs dont la chambre à air est libre, mais dont le reste est couvert de vernis, ont parfaitement subi l'influence de l'incubation ; les embryons qu'ils renferment sont bien vivants et ne présentent rien d'anomal.

Ces faits parlent d'eux-mêmes et n'ont besoin d'aucun commentaire.

La position des œufs pouvant avoir aussi quelque influence sur l'incubation, nous avons tenté les expériences suivantes pour nous en assurer. Nous avons remarqué d'ailleurs que les poules retournaient leurs œufs tous les jours, et nous nous en sommes assurés en y faisant des marques au crayon, qui permettaient de reconnaître les changements survenus dans leur position (1).

Le 16 juillet 1845, huit œufs ont été placés dans l'étuve. De ces œufs deux étaient dans l'état normal pour servir de témoins ; quatre étaient à moitié couverts de vernis, la séparation des deux moitiés ayant lieu par un plan méridien passant par l'axe de l'œuf ; deux œufs ont été complètement couverts de vernis.

Des quatre œufs vernis par moitié, deux ont été placés le côté verni en dessus, et deux le côté verni en dessous.

(1) La tendance qu'a le vitellus à s'élever et à se rapprocher de la partie supérieure de l'œuf, et de s'appliquer ainsi très-près de la coquille, et celle de la cicatricule à se tourner en dessus, sont dues uniquement à des différences de densités : le vitellus est moins dense que les albumens, et la partie du vitellus située près de la cicatricule est moins dense que celle qui lui est opposée.

On sait que les liquides immiscibles se superposent dans l'ordre de leurs densités, le moins dense à la partie supérieure, et qu'un corps hétérogène, flottant ou immergé, ne peut prendre une position d'équilibre stable que

Le 25 juillet, on a procédé à l'autopsie des œufs préparés comme il vient d'être dit.

1°. Un œuf non verni a été ouvert : le germe était vivant et avait atteint tout le développement possible pendant le temps de l'expérience.

2°. Les deux œufs dont le vernis était placé en dessus présentaient à peine des traces d'évolution.

3°. Un des œufs vernis en dessous a marché jusqu'au septième jour environ ; l'amnios est rempli d'un liquide jaune-rougeâtre ; le jaune n'est recouvert qu'au tiers par des vaisseaux. On ne peut distinguer l'allantoïde. Le deuxième œuf verni en dessous est dans l'état normal : l'embryon est vivant et bien développé. Seulement *l'allantoïde s'est développée de côté et ne s'est étendue que dans la partie non recouverte de vernis et accessible à l'air* ; elle est nettement circonscrite par le vernis qui recouvre la coquille. Cette observation est remarquable, et confirme l'opinion que nous avons soutenue sur la fonction respiratoire de l'allantoïde.

Les trois œufs entièrement recouverts de vernis sont exactement dans le même état les uns que les autres. Ils

lorsque son centre de gravité est au-dessous de son centre de pression, centre qui tient lieu de point de suspension, de telle manière que le centre de gravité, tant celui du système des liquides superposés que celui du corps flottant, soit aussi bas que possible. Ce sont là justement les deux cas auxquels satisfont les parties constituantes de l'œuf.

Les poids spécifiques suivants, déterminés en opérant sur des œufs de poules, sont à l'appui de l'explication qui vient d'être donnée :

	Poids spécifique.	
Albumen externe, de.....	1,0399	à 1,0421
Albumen interne, de.....	1,0421	à 1,0432
Vitellus entier, de.....	1,0288	à 1,0299
Vitellus vers la cicatricule, de.	1,0266	à 1,0277
Vitellus du côté opposé, de..	1,0310	à 1,0321

La différence des poids spécifiques des deux hémisphères formant le vitellus est principalement due à l'agglomération des particules grasses vers la cicatricule ou la vésicule prolifère, fait qui est constant pour tous les œufs de la série animale.

contiennent un embryon de 3 millimètres de longueur environ; il est entouré d'une auréole grande comme une pièce de 2 francs. L'albumine est trouble.

Ces dernières observations confirment celles du 5 au 12 juillet.

Ainsi que cela a été dit précédemment, des expériences ont été tentées en introduisant les deux extrémités des œufs dans des sacs en caoutchouc complètement indépendants, et contenant de l'air (1).

Les résultats obtenus par ce mode d'expérimentation sont consignés dans le tableau suivant :

Incubation des œufs dans des sacs de caoutchouc, la pointe et la chambre à air se trouvant dans des sacs séparés.

Expérience du 17 au 19 juillet 1845.

	Sac de la chambre à air.	Sac de la pointe de l'œuf.	Chambre à air.
I.			
Acide carbonique.	0,0207	0,0204	0,0193
Oxygène.	0,0611	0,1027	0,1352
Azote.	0,9182	0,8769	0,8455

Expériences du 22 au 24 juillet de la même année.

II.

Acide carbonique.	0,0130	0,0092	0,0142
Oxygène.	0,1034	0,0979	0,1281
Azote.	0,8836	0,8929	0,8577

III.

Acide carbonique.	0,0220	0,0149	0,0157
Oxygène.	0,0863	0,0751	0,1105
Azote	0,8917	0,9100	0,8738

(1) Les sacs étaient faits sur les œufs mêmes et collés avec le mastic décrit précédemment.

Examen autoptique des œufs qui ont servi aux expériences dont le résultat est consigné dans le tableau précédent.

Premier œuf. — L'évolution embryonnaire a eu lieu normalement, mais l'animal est mort récemment, sans doute par asphyxie. Tout est en bon état; mais les vaisseaux sont peu apparents.

Deuxième et troisième œufs. — Membrane interne de la chambre à air couleur cerise; embryons morts, très-avancés dans leur évolution; vaisseaux en partie disparus: les gros sont injectés comme dans les cas d'asphyxie.

Ces observations démontrent que les sacs de caoutchouc étaient trop petits, et que les expériences ont duré trop longtemps; cependant les chambres à air ont continué à fonctionner comme dans l'état normal; c'est-à-dire à éliminer l'acide carbonique autant que possible, et à attirer l'oxygène.

Corollaire.

On voit, par le tableau précédent, que la chambre à air contient plus d'oxygène que l'air qui l'environne. La partie de la coque qui la recouvre paraît aussi donner issue à une plus grande quantité de gaz carbonique que le reste de la coque. Il est d'ailleurs éminemment probable : 1^o que la transpiration aqueuse de l'œuf a lieu par toute sa superficie et à toutes les époques; 2^o que l'absorption de l'oxygène commence par la paroi qui revêt la chambre à air, et qu'elle s'étend peu à peu en suivant le développement de l'allantoïde, de telle manière qu'au treizième jour de l'incubation, toutes les parties de la coque fonctionnent avec une égale activité; 3^o enfin, qu'il n'y a pas de pores particuliers pour l'oxygène, pour le gaz carbonique et pour l'azote; mais que ces trois gaz et la transpiration aqueuse passent inégalement par les mêmes pores, comme cela s'observe
moments d'endosmose; c'est-à-dire

que chaque gaz marche dans une direction déterminée, selon sa nature.

EXPÉRIENCES RELATIVES AUX ŒUFS AQUATIQUES.

Recherches sur les conditions nécessaires au développement des batraciens.

Les conditions nécessaires au développement des batraciens sont, comme pour les oiseaux, la fécondation, l'alimentation, la modification des aliments par la présence de l'oxygène, puis enfin l'influence de la lumière et d'une température convenable. Il est bien probable que l'électricité doit jouer un rôle important dans cet acte de la vie, mais nous n'avons rien qui ait pu nous permettre de le constater ni de l'affirmer. Pour nous, toutefois, la lumière, la chaleur et l'électricité dérivent d'une source commune, et ne sont que des modifications phénoménales ou apparentes du mouvement général qui détermine toutes les réactions indispensables à la formation et à l'organisation des êtres.

Comme pour les œufs des oiseaux, nous mettrons de côté ce qui est relatif à la fécondation, afin de ne nous occuper que des autres conditions.

Influence de l'alimentation.

Il est évident que l'animal ne crée point les matériaux nécessaires à son existence, et qu'il les puise au dehors. S'il est bien certain que les germes animaux puissent les éléments nécessaires à leur édification dans l'œuf même, il est aussi bien démontré qu'ils empruntent quelque chose au fluide dans lequel ils sont plongés. Ne se pourrait-il point que les œufs aquatiques, qui sont immergés dans l'eau, empruntassent aussi quelque chose aux substances que ce liquide tient en dissolution? Nous démontrerons que cela est indispensable pour l'oxygène, que cela paraît être aussi indispensable pour les matériaux inorganiques, et peut-être

même pour les matières organiques que l'eau pourrait contenir. En effet, M. Rusconi a déjà vu que des œufs de salamandre, privés de leur enveloppe et placés dans l'eau ordinaire, pouvaient y subir les différentes phases de leur évolution. Nous avons répété cette expérience, et nous avons vu que le développement de l'embryon *était même plus rapide que dans les circonstances ordinaires*. Quant aux matériaux anorganiques, ainsi que cela vient d'être dit, ils sont puisés dans le fluide ambiant; ceci est prouvé bien nettement par la comparaison des produits de l'incinération des œufs de grenouille avant la fécondation, et des œufs de têtard à divers degrés de développement. Les premiers ne contiennent nullement les éléments des derniers; par conséquent, ces éléments sont puisés au dehors. Nous pouvons le dire ici, d'ailleurs : l'appel de ces matériaux anorganiques est une chose indispensable à l'être animé; s'il n'avait point lieu, les particules organiques demeureraient sans consistance, et les tissus qui en sont formés, dépourvus de solidité, ne pourraient résister à la pesanteur, et conserver la forme qui leur est donnée par la puissance créatrice. Mais comment se fait-il que, selon l'âge de l'animal, il y ait un choix parmi les matériaux qui l'entourent? comment se fait-il que les premiers diffèrent essentiellement des derniers, non-seulement par leur nature, leur proportion, mais encore par leur localisation? Le fer appartient principalement à la matière colorante du sang des animaux adultes; chez les plus jeunes têtards, il fait partie de tout l'être, et en quantité relativement très-considérable. Ce sont là des faits que nous sommes heureux d'avoir pu constater; mais qu'il ne nous appartient pas encore d'expliquer.

Influence de l'oxygène.

Si les aliments sont nécessaires au développement de l'animal, l'intervention de l'oxygène ne l'est pas moins. C'est ce qui ressortira pleinement des expériences dont le

détail va suivre. Ces faits d'ailleurs, comme on l'a vu dans la première partie de ce travail, sont complètement démontrés pour les œufs aériens. Il ne restait qu'à rechercher si la même chose avait lieu pour les animaux pondant des œufs aquatiques.

Pour soumettre les œufs des batraciens à l'influence de l'oxygène et de divers autres gaz, nous les avons introduits avec de l'eau dans des flacons à deux tubulures, *Pl. IV, fig. 10*. La tubulure moyenne de ces flacons était traversée par un tube très-rétréci à son extrémité inférieure, qui plongeait dans le liquide, tandis que son extrémité supérieure était soudée à un tube plus large pouvant servir d'entonnoir, et auquel il était facile d'adapter un bouchon, soit pour le fermer, soit pour le faire communiquer avec un appareil générateur de gaz. La seconde tubulure recevait un tube à recueillir les gaz, dont la branche aspirante était longue, très-rétrécie à son ouverture et permettait de fermer l'appareil en la plongeant dans le liquide.

En plaçant des œufs de batraciens dans le flacon et le remplissant complètement d'eau, on pouvait y faire parvenir un gaz par la tubulure moyenne, tandis que de l'eau sortait par la tubulure latérale. Lorsque l'expérience était terminée, il était facile d'obtenir une partie du gaz de l'appareil pour le soumettre à l'analyse. Pour cela il suffisait de verser de l'eau par la tubulure moyenne et de soulever la branche interne du tube latéral au-dessus du niveau de l'eau : le gaz se trouvait déplacé par le liquide afférent et s'écoulait par le tube latéral.

1°. En avril 1842, des œufs de grenouille grise ont été introduits dans une cloche qu'ils remplissaient complètement. Cette cloche a été ensuite renversée sur le mercure.

Pendant quelques jours on a vu les embryons se remuer; mais tout mouvement a cessé, et les animaux sont morts.

2°. A la même époque, des œufs du même animal ont été introduits dans des flacons complètement remplis d'eau

distillée, privée d'air par l'ébullition, puis ces flacons ont été bouchés hermétiquement.

On a vu les embryons se remuer pendant quelques jours; enfin ils sont tous morts en peu de temps.

Cette expérience a été faite dans l'obscurité et à la lumière solaire: elle a toujours donné le même résultat.

3°. Le 1^{er} avril 1844, à 1^h 25^m, des œufs de grenouille, en bon état, ont été introduits dans trois flacons remplis d'eau distillée, bouillie la veille et refroidie sans le contact de l'air. Les flacons ont été parfaitement bouchés sans qu'il s'y trouvât une seule bulle d'air. Ils ont été exposés au soleil, à une température de + 22 degrés et par un beau temps.

A 1^h 45^m, trois nouveaux bocaux ont été préparés comme les précédents; mais ils avaient été remplis avec de l'eau de Seine aérée. En outre, des œufs de grenouille ont été placés à côté des précédents, dans l'eau de Seine en communication avec l'air ambiant.

Ces expériences ont donné lieu aux observations suivantes :

Le 3 avril, tous les embryons de grenouille placés dans l'eau distillée bouillie étaient morts; ils étaient à demi sortis de leurs enveloppes. Les embryons placés dans l'eau de Seine privée du contact de l'air vivaient encore.

Le 4 avril, tous les embryons contenus dans un flacon d'eau de Seine étaient morts.

Le 5 avril, tous les embryons contenus dans les deux autres flacons vivaient encore et avaient pris un grand développement.

Le 10 avril, la moitié des têtards du deuxième flacon était morte. Les têtards restants paraissaient se bien porter; cependant ils sont morts successivement, et le 16 avril, il n'en restait plus un seul vivant dans aucun flacon.

Les œufs nls à côté des précédents dans de l'eau de Seine co avec l'air libre se sont développés

lentement; mais les têtards qui en sont provenus se portaient encore très-bien le 21 avril, jour où l'expérience a été arrêtée.

4°. Le 1^{er} avril 1843, vingt œufs de grenouille grise ont été introduits dans un flacon contenant 2 décilitres d'eau de Seine et 3 décilitres d'air; ce flacon fut ensuite bien fermé. Tous les œufs sont éclos depuis le jour où l'on a commencé l'expérience, jusqu'au 9 avril.

Tous les têtards produits furent très-agiles et parurent se bien porter; mais ils se sont très-peu développés. La même expérience a été répétée un grand nombre de fois avec le même résultat.

Ces expériences semblent démontrer que les têtards, après leur sortie de l'œuf, ont besoin d'aliments que les débris de leurs enveloppes ne peuvent leur procurer, et que l'oxygène n'est pas le seul agent qui leur soit indispensable.

5°. Le 22 mai 1842, vingt têtards noirs, récemment éclos, ont été introduits dans un des flacons à deux tubulures, décrits précédemment. Ce flacon contenait de l'eau aérée et de l'air.

Le 3 juin ils étaient tous vivants et bien portants.

L'air du flacon, soumis à l'analyse, ne renferme plus que 0,20 d'oxygène. L'air en renfermant généralement 0,008 de plus que cette quantité, il en résulte que ce qui manquait avait été consommé par les jeunes têtards.

En 1846 nous avons entrepris des expériences pour voir s'il se produisait de l'acide carbonique pendant l'évolution embryonnaire des batraciens; mais nous n'avons pu nous procurer que des œufs non fécondés, qui n'ont pu nous donner aucun résultat utile.

Les expériences toxicologiques faites avec l'acide carbonique et différents gaz autres que l'air, complètent ce qui vient d'être dit, et démontrent la nécessité de l'intervention de l'oxygène, pour que l'évolution embryonnaire

des batraciens ait lieu : ceci est, d'ailleurs, bien conforme à ce que nous avons observé chez les œufs aériens. Dans la partie toxicologique on trouvera, en outre, la preuve que les enveloppes des œufs des batraciens sont éminemment perméables aux liquides, et que c'est par imbibition et endosmose que l'eau aérée et chargée de matières salines parvient à l'embryon.

Influences de la chaleur et de la lumière.

Nous avons déjà eu occasion de dire qu'une température de 12 degrés au moins était nécessaire pour que l'évolution embryonnaire des batraciens pût se faire convenablement. Nous pouvons ajouter ici que la rapidité du développement est en rapport avec la température : quand elle est trop basse, il n'a pas lieu ; quand elle est trop élevée, il marche lentement. Il est rapide au contraire, si la température est élevée de 20 à 25 degrés. La lumière accélère aussi le développement des têtards. On sait depuis longtemps qu'on peut le retarder, pour ainsi dire, indéfiniment, en les plaçant dans un endroit obscur et dont la température est peu élevée, dans une cave par exemple.

Nous n'avons pu apprécier l'influence de l'électricité ; mais nous devons dire que, toutes les fois qu'une grande quantité de têtards a été conservée dans un volume d'eau relativement faible, ils ont toujours péri lorsqu'un orage est survenu. Nous avons eu occasion d'observer ce fait un assez grand nombre de fois, dans la suite de nos recherches qui ont duré plusieurs années, pour que nous puissions le considérer comme positif et constant. On sait, d'ailleurs, que le poisson, même adulte, périt dans des circonstances semblables.

**EXPÉRIENCES TOXICOLOGIQUES SUR LES OEUFS FÉCONDÉS
DES BATRACIENS.**

Pour compléter nos expériences sur les œufs des batraciens, nous les avons mis en rapport avec des agents pondérables de divers ordres, tels que des gaz irrespirables, des substances vénéneuses et quelques composés salins.

Nous ne rapportons ici que les faits relatifs aux gaz irrespirables.

Influence des gaz irrespirables.

Acide carbonique. — Le 1^{er} avril 1842, des œufs de grenouille ont été introduits dans des flacons remplis d'eau distillée chargée d'acide carbonique ; les flacons ont été ensuite bien bouchés et placés, les uns à la lumière solaire, les autres dans l'obscurité. En peu de jours tous les embryons sont morts.

Le 1^{er} avril 1843, l'expérience précédente a été répétée et a donné exactement le même résultat. Les embryons sont morts dans l'œuf. Le 10 avril, ils étaient ratatinés : l'albumen interne était devenu opaque et adhérait après eux ; l'albumen externe était considérablement dilaté.

Hydrogène. — Le 1^{er} avril 1843, on a fait passer un courant d'hydrogène dans de l'eau où plongeaient de petits têtards, et l'air contenu dans la partie supérieure du flacon a été complètement remplacé par ce gaz. Le 10 avril, il y avait des animaux morts ; mais il en restait encore de vivants. Nous pensons que de l'air est rentré dans l'appareil. Un accident nous a empêchés de soumettre à l'analyse celui qui se trouvait dans le flacon.

Le 22 mai 1842, la même expérience a été faite dans l'appareil de la *Pl. IV*, *fig. 10*, décrit précédemment. Les têtards exécutaient des mouvements lents ; ils paraissaient engourdis et ne donnèrent bientôt plus quelque signe de vie que lorsque l'on agitait le vase qui les contenait. *Ils sont tous morts en une heure.*

Les expériences suivantes ont été faites sur des têtards récemment éclos.

Oxygène. — Le 22 mai 1842, vingt têtards de grenouille ont été introduits dans de l'eau où l'on a fait passer un courant d'oxygène. Le 3 juin suivant, deux têtards sont morts, les autres paraissent en bon état; l'eau est colorée en brun. Le gaz de l'appareil, soumis à l'analyse à la fin de l'expérience, n'a pas donné l'indice de la présence de l'acide carbonique; et était composé ainsi qu'il suit :

Oxygène.....	0,316;
Azote.....	0,684.

De l'air est évidemment rentré dans l'appareil, car l'azote s'y trouvait en trop grande quantité pour avoir pu être exhalé par les têtards. Si ces embryons ont pu résister à l'action d'une si grande quantité d'oxygène, cela tient évidemment au peu de solubilité de ce gaz dans l'eau; et si le gaz du flacon ne contenait pas d'acide carbonique, on peut l'attribuer à une action contraire de la part de ce dernier gaz.

Protoxyde d'azote. — Le 22 mai 1842, vingt petits têtards ont été introduits dans un flacon rempli d'eau distillée, où l'on a fait passer un courant de protoxyde d'azote. Les petits têtards ont paru beaucoup plus animés que ceux que l'on avait placés dans de l'eau aérée pour les observer comparativement : ils exécutaient des mouvements incohérents qui simulaient une espèce d'ivresse. Une heure après ils étaient tous morts.

Influence des agents vénéneux.

Parmi les expériences entreprises avec différents sels ou des matières vénéneuses, nous rapporterons seulement ici celles faites avec les sulfates de strychnine et de morphine, parce qu'elles démontrent la perméabilité des enveloppes muqueuses et des téguments des batraciens, et parce que, chez ces animaux, on trouve l'échelle des vertébrés, et seule-

nt à l'état rudimentaire, ces substances agissent comme chez les mammifères adultes.

Sulfate de strychnine. — Le 1^{er} avril 1843, 1 déci-gramme de strychnine a été dissous dans 2 décilitres d'eau d'aide de la plus petite quantité possible de sulfate hydrique. Des œufs de grenouille et quelques petits têtards récemment éclos ont été introduits dans cette eau. Les têtards ont été immédiatement pris de convulsions violentes : ils exécutaient des mouvements rapides d'enroulement et de déroulement. En peu de temps, ils sont tombés roides au fond du vase, et ne se sont plus relevés. *En moins de cinq minutes*, le liquide vénéneux a pénétré dans les œufs, et les animaux qui s'y trouvaient renfermés ont éprouvé les mêmes convulsions que les précédents. Ils se retournaient complètement dans l'œuf, et parvenaient à s'enrouler en sens inverse de leur position ordinaire.

Cette observation donne deux résultats remarquables et précieux : l'un d'eux nous apprend *que les enveloppes muqueuses des batraciens sont éminemment perméables aux liquides qui peuvent les traverser en moins de cinq minutes* ; que c'est par cette voie que l'eau, chargée d'oxygène et de matières minérales qu'elle tient en dissolution, arrive facilement et rapidement aux embryons en traversant les enveloppes de l'œuf. Le second résultat, non moins intéressant que le premier, est que des animaux à l'état embryonnaire, chez lesquels on ne distingue encore aucune trace de nerfs, éprouvent le tétanos le plus violent sous l'influence de la strychnine, tout aussi bien que les animaux adultes les plus haut placés dans la série des êtres organisés.

On ne peut dire, dans le cas précédent, que le poison agit sur les racines antérieures des nerfs rachidiens ; car il faudrait en admettre la présence, et l'on ne pourrait la démontrer. Mais de même que l'on a eu le tort de placer la force musculaire dans les nerfs moteurs ; de même a-t-on pu ne pas envisager convenablement l'action des poisons téta-

niques, en disant qu'ils agissent sur les racines antérieures des nerfs rachidiens. Il eût peut-être été plus convenable de dire qu'ils agissent sur les organes auxquels se distribuent ces rameaux nerveux (1). Quoi qu'il en soit, l'action de la strychnine sur les embryons des batraciens simplifie cette question de physiologie, et permettra d'en tirer des conséquences plus faciles et plus sûres.

Sulfate de morphine. — Le 1^{er} avril 1843, 1 décigramme de morphine a été dissous dans 2 décilitres d'eau de Seine, à l'aide de la plus petite quantité possible de sulfate hydrique. On plongea dans cette dissolution vingt œufs de grenouille et quatre jeunes têtards vivants. Après quelques instants, les animaux parurent engourdis et n'exécutèrent plus que des mouvements lents, et n'ayant aucun rapport avec les convulsions produites par la strychnine. Le lendemain, quelques animaux remuaient encore lentement lorsqu'on agitait le vase qui les renfermait. Le soir du même jour, ils étaient tous morts, ou paraissaient l'être.

Cette expérience, comme la précédente, prouve la perméabilité de l'enveloppe des œufs, et la conservation du mode d'action des substances vénéneuses dans toute l'échelle animale. D'autres expériences, entreprises avec des substances salines, et qui seront consignées dans notre Mémoire, ont toujours donné des résultats dans le même sens.

(1) Ceux qui ont placé l'origine de la force motrice d'abord dans le cerveau, puis dans le cervelet, ont évidemment commis une erreur; en comparant les cétacés, les grands ophidiens et les grands poissons avec l'homme, on voit qu'il n'y a aucun rapport entre les masses encéphaliques et celles du système musculaire. Il faut encore ajouter à cette observation, que divers animaux articulés sont dépourvus de renflements nerveux comparables au cerveau ou au cervelet, et n'en exécutent pas moins des mouvements. Toutefois, si le système nerveux n'est pas l'organe producteur de la force motrice des animaux, on peut dire qu'il en est le régulateur et qu'il sert pour en soumettre une partie à la volonté de l'animal. Les poisons tétaniques ne font peut-être, toute l'harmonie l'accord existant entre les différentes parties du système

Cette dernière série d'expériences démontrerait, s'il en était besoin, l'indispensable nécessité de l'intervention de l'oxygène pour que l'évolution embryonnaire des batraciens pût s'exécuter. En effet, les petits têtards renfermés dans l'œuf sont déjà munis de branchies dans lesquelles on voit le sang circuler; ces branchies, sans aucun doute, fonctionnent comme celles des animaux adultes qui en sont pourvus, et l'action que l'oxygène exerce immédiatement sur le sang, après avoir traversé leurs parois, est le premier moteur de la circulation dont l'indispensable nécessité est démontrée, soit pour porter la vie dans toutes les parties de l'être, soit pour y distribuer les matériaux divers qui doivent servir à son edification, soit enfin pour entraîner au dehors ceux qui ont accompli leur rôle vital.

DEUXIÈME PARTIE.

RECHERCHES CHIMIQUES SUR LE DÉVELOPPEMENT DE L'EMBRYON DES OISEAUX ET DES AMPHIBIENS.

L'observation des métamorphoses et des créations organiques qui ont lieu dans un œuf fécondé et soumis à l'incubation frappe tout à la fois d'étonnement et d'admiration. Avant cet acte important, l'œuf offre à l'analyse la plus immédiate un vitellus recouvert d'enveloppes muqueuses pour les œufs aquatiques, ou albumineuses et revêtues d'une couche scléreuse ou calcaire pour les œufs aériens. Après l'incubation, ces enveloppes revêtent un animal tout formé et doué de la vie. Si l'on appliquait à toute la série animale ce que l'on observe chez les amphibiens, le vitellus seul, modifié par l'influence de l'oxygène et d'une température convenable, pourrait donner naissance à cette création si merveilleuse. L'analyse microscopique et l'analyse chimique n'indiquent dans le vitellus rien autre chose qu'une matière albuminoïde, une matière grasse et quelques matières minérales. Après l'incubation, on trouve que ces éléments ont donné naissance, non-seulement à du sang et à

du tissu cellulaire qui n'existait point dans l'œuf, mais encore à plusieurs systèmes organiques parfaitement développés, parmi lesquels on distingue l'osseux, le musculaire, le nerveux et le tégumentaire.

Il était de la plus haute importance de rechercher comment ces transformations pouvaient avoir lieu au point de vue chimique. Il fallait déterminer si tous ces éléments, qui s'organisent d'une manière si merveilleuse, existent à l'état latent dans l'œuf, et si l'incubation ne fait, pour ainsi dire, qu'en opérer le départ et le classement, ou si ces éléments ne peuvent prendre naissance que sous l'influence chimique d'un agent extérieur qui serait l'air. Cette question a été étudiée, et la première partie de ces recherches démontre clairement la nécessité de l'intervention de l'air pour que ce travail ait lieu; c'est-à-dire qu'il est produit sous l'influence de réactions chimiques profondes, qui modifient les éléments organiques, ou retranchent une partie de leurs principes constituants par une véritable combustion.

L'étude des modifications chimiques qui surviennent dans l'œuf fécondé pendant l'incubation est vaste, compliquée et difficile à aborder. Aussi, ne pensant pas qu'il serait possible de compléter un travail si considérable, nous avons arrêté un programme progressif, commençant par les notions les plus indispensables à acquérir, et nous nous sommes astreints à le suivre, en opérant sur des œufs de poule et sur des œufs et des têtards de grenouille.

Voici ce programme :

- 1°. Étudier l'œuf avant et pendant l'incubation;
- 2°. Déterminer les quantités d'eau, de matière organique et de matière anorganique entrant dans la constitution des œufs;
- 3°. Analyser les matières anorganiques;
- 4°. Déterminer la composition immédiate des œufs, c'est-à-dire séparer les principes immédiats et en déterminer

5°. Soumettre les œufs à l'analyse ultime ;

6°. Soumettre les différentes parties de l'œuf à l'analyse ultime.

Les trois premières parties seulement ont pu être examinées pour les œufs de poule ; la quatrième partie a été commencée : un accident nous a privés de notre travail.

Les œufs de la grenouille pris dans l'ovaire, les têtards à différentes époques de leur existence, et la grenouille adulte, ont été examinés jusqu'au quatrième paragraphe inclusivement.

Nous avons conservé tous les produits nécessaires pour terminer notre travail.

OISEAUX.

EXAMEN CHIMIQUE DES OEUFS DES OISEAUX.

Les expériences relatives aux œufs des oiseaux ont été entreprises sur ceux de la poule. Nous avons opéré sur des œufs frais et sur des œufs soumis à l'incubation depuis sept, quatorze et dix-huit jours.

Dessiccation et incinération des œufs.

Au premier point de vue, la dessiccation et l'incinération des œufs paraissent être simples et faciles à exécuter ; cependant elles présentent des difficultés si considérables, que nous croyons indispensable d'entrer dans quelques détails à cet égard. Sans cela, on ne pourrait se rendre compte de quelques résultats discordants, et l'on pourrait attribuer à des négligences ce qui n'est dû qu'à des difficultés que nous n'avons pu surmonter.

Dessiccation des œufs. — Pour dessécher les œufs, nous n'avons pu employer une température supérieure à $+60$ degrés, afin de ne point coaguler complètement l'albumine qu'ils contiennent, puisque notre intention était de l'isoler et d'en déterminer la quantité. Cette température même est fort élevée lorsqu'on ne veut point coaguler l'albumine, comme nous l'avons déjà fait observer. Le vide sec peut aussi

être employé avantageusement, et ces deux moyens ont été réunis. Mais les résultats ainsi obtenus, même en réunissant tous les produits ensemble et dans les mêmes circonstances, sont-ils bien semblables? L'eau n'est pas engagée de la même manière dans les œufs avant et après l'incubation, et elle pourrait bien n'être pas chassée en quantité comparable en employant les mêmes moyens. Il faut ajouter à ces inconvénients, que l'huile contenue dans le vitellus des œufs recouvre tous les autres produits, et qu'elle nuit considérablement à leur dessiccation.

Voici les résultats obtenus en opérant sur des œufs frais et sur des œufs soumis à l'incubation naturelle sous une même poule :

	A. HUIT ŒUFS non couvés.	B. CINQ ŒUFS couvés pendant 7 jours.	C. CINQ ŒUFS couvés pendant 14 jours.	D. QUATRE ŒUFS couvés pendant 18 jours.
Eau et matières volatiles..	^{gr} 325,800	^{gr} 179,080	^{gr} 178,515	^{gr} 148,540
Poids du résidu sec	150,000	93,000	98,600	77,900
Poids des œufs.....	475,800	272,080	277,115	226,440

Les mêmes résultats ramenés par le calcul à l'œuf pris comme unité.

Eau et matières volatiles...	0,68474	0,65819	0,64419	0,65598
Poids du résidu sec.....	0,31526	0,34181	0,35581	0,34402
Poids des œufs.....	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000

Les mêmes résultats en tenant compte de la perte de poids éprouvée par les œufs pendant l'incubation (1).

Perte pendant l'incubation.	0,00000	0,03744	0,09000	0,12633
Perte pend. la dessiccation.	0,68474	0,63355	0,58622	0,57311
Somme des pertes précéd..	0,68474	0,67099	0,67622	0,69944
Poids du résidu sec.....	0,31526	0,32901	0,32378	0,30056
Poids des œufs.....	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000

(1) Cette perte a
les œufs avant

ulée à l'aide du tableau de la page 233. Il n'a pas dépendu de nous de peser
tre à l'incubation

En opérant sur cinq œufs, et en isolant autant que possible les différentes parties qui les constituent, nous avons obtenu les résultats suivants :

	MATIÈRES avant la dessicca- tion.	RÉSIDU.	EAU et matières volatiles.
	gr	gr	gr
Coquilles.....	25,400	25,400	0,000
Vitellus.....	84,780	44,600	40,180
Albumen interne.....	87,350	10,850	76,500
Albumen externe.....	87,970	11,800	76,170
Poids des cinq œufs....	285,500	92,650	192,850

Les mêmes résultats ramenés à l'unité de poids pour chaque substance à l'état frais.

Coquilles.....	1,00000	1,00000	0,00000
Vitellus.....	1,00000	0,52607	0,47393
Albumen interne.....	1,00000	0,12421	0,87579
Albumen externe.....	1,00000	0,13413	0,86587

Les mêmes résultats, l'œuf étant pris pour unité de poids.

Vitellus.....	0,2970	0,1562	0,1408
Albumen interne.....	0,3060	0,0380	0,2680
Albumen externe..	0,3081	0,0413	0,2668
Coque.....	0,0889	0,0889	0,0000
Sommes.....	1,0000	= 0,3244	+ 0,6756

La difficulté qu'on éprouve à séparer les deux albumens des œufs nous engage à réunir leurs poids, qui donnent une somme de 0,6141. Ils laissent un résidu de 0,0793, et abandonnent 0,5348 d'eau et de matières volatiles.

Pour obvier à cet inconvénient, qui toutefois n'est pas d'une bien grande importance, nous avons pensé à séparer les albumens d'œufs cuits dans l'eau, et nous nous étions assurés que l'albumine fluide et l'albumine coagulée laissent un même résidu par la dessiccation ; mais nous n'a-

vons pas eu le temps de terminer cette expérience (1).

La quantité d'humidité, ou 0,6756, et celle du résidu sec, ou 0,3244, s'éloignent peu de celles obtenues en opérant sur ces œufs entiers et consignées dans le tableau précédent.

Incinération des œufs. — L'incinération, comme la dessiccation, est une opération qui, en elle-même, est d'une facile exécution; elle ne peut cependant donner des résultats identiques et toujours comparables. Une des principales difficultés vient de ce qu'il est impossible de réduire en poudre les œufs desséchés, à cause de l'huile qu'ils renferment; qu'il en résulte que l'on ne peut mêler intimement les débris de la coque avec la matière organique, et que chaque fois que l'on prend de la substance pour l'incinérer, on peut être assuré que la quantité destinée à l'expérience offre une composition variable. Une autre difficulté, mais moins difficile à vaincre que celle qui précède, vient de l'énorme quantité de chaux vive qui se trouve dans le produit de l'incinération des œufs, et que, malgré les précautions que l'on prend pour éviter la présence de l'eau et celle de l'acide carbonique pendant le refroidissement du creuset, et surtout pendant qu'on le pèse, on ne peut se mettre entièrement à l'abri de cette chance d'erreur. Il faut encore ajouter à ces difficultés, que les œufs ne sont point identiques; qu'il en est qui ont la coque mince et d'autres qui l'ont épaisse, et que c'est encore là une cause qui nuit à la netteté des résultats donnés par l'expérience.

Le tableau suivant contient les résultats donnés par l'incinération des quatre sortes d'œufs sur lesquels on a déjà opéré. Les expériences ont été répétées trois fois sur chacune d'elles :

(1) Comme il reste toujours de l'albumine qui adhère après les coquilles des œufs frais, elles ont été lavées à l'eau distillée et séchées au soleil; c'est pour cela que leur poids n'a plus diminué par une dessiccation ultérieure. L'eau des lavages a été réunie aux albumens externes.

*Combustion des œufs de poule pris avant et pendant
l'incubation (1).*

A	{	Matière sèche.. . . .	^{gr} 10,000	^{gr} 5,000	^{gr} 5,000
		Résidu	1,793	0,880	0,860
B	{	Matière sèche.. . . .	10,000	5,000	5,000
		Résidu	1,850	0,810	0,900
C	{	Matière sèche.. . . .	10,000	5,000	5,000
		Résidu	1,783	0,870	0,845
D	{	Matière sèche.. . . .	10,000	5,000	5,000
		Résidu	1,660	0,810	0,765

A.	B.	C.	D.
0,1793	0,1851	0,1783	0,1660
0,1760	0,1620	0,1740	0,1620
0,1720	0,1800	0,1690	0,1530

Moyennes. . .	{	A.	0,1757
		B.	0,1754
		C.	0,1737
		D.	0,1603

Ces résultats ramenés à l'œuf frais pris comme unité donnent les valeurs suivantes :

Produit de la calcination des œufs.

OEufs avant l'incubation	0,05539	} Moy. = 0,05483 (2)
OEufs après 7 jours d'incubat..	0,05771	
OEufs après 14 jours d'incubat.	0,05624	
OEufs après 18 jours d'incubat.	0,04818	

Les trois premiers résultats sont dans les limites des erreurs inhérentes à ces sortes d'expériences. La différence énorme qui existe entre ceux-ci et le dernier peut tenir à un défaut d'identité entre les œufs des poules ; elle peut

(1) Les lettres A, B, C, D représentent les produits indiqués précédemment par les mêmes lettres.

(2) Cette moyenne est de beaucoup inférieure au poids de la coque desséchée, trouvé précédemment. Cela tient à ce que cette coque est revêtue de membranes, qu'elle est pénétrée de matière organique, et que la chaux qu'elle contient s'y trouve à l'état de carbonate.

encore tenir à la difficulté d'opérer le mélange des différentes parties constituanes de l'œuf. Cependant, les parties de l'œuf couvé et desséché étant plus faciles à réduire en poudre que celles de l'œuf qui n'a point été soumis à cette opération, nous avons dû rechercher si cette différence ne serait point due à de l'acide phosphorique, ou à de l'acide sulfurique combiné à une matière organique, qui pouvait se détruire pendant l'incinération : des expériences entreprises pour déterminer les quantités de soufre et de phosphore par diverses méthodes répondent à cette question.

Examen chimique de la matière minérale contenue dans les œufs couvés et non couvés.

Examen du produit de l'incinération. — Désirant apporter le plus grand soin à l'étude du produit de l'incinération des œufs incubés et non incubés, après plusieurs essais peu satisfaisants, nous avons dû renoncer à la méthode analytique employée pour l'analyse des os, et que nous avons suivie pour examiner les cendres de la grenouille à différents âges. Notre intention était principalement de déterminer la quantité de la chaux, celle de l'acide phosphorique et celle du fer. Nous avons vu, ainsi que M. Berzelius l'avait déjà fait observer, que l'acétate hydrique dissout le phosphate calcique, et nous avons trouvé, de plus, qu'il laisse du carbonate calcique intact, même à la température de l'ébullition, quand celui-ci possède une grande cohérence. Nous avons donc préféré dissoudre les cendres des œufs dans de l'azotate hydrique. En suivant ce mode d'expérimentation, il est resté, en général, pour 1 gramme de matière, 1 milligramme d'un résidu charbonneux contenant quelques traces de matière incombustible, qui nous a paru être de la silice. Le phosphate calcaire a été ensuite précipité par l'ammoniaque, lavé un grand nombre de fois par de l'eau, et desséché dans une capsule tarée. La chaux a été ensuite précipitée à l'aide du sesqui-

carbonate d'ammoniaque et de l'ébullition ; l'acide sulfurique a été précipité par l'azotate barytique ; enfin, les liqueurs des lavages ont été évaporées, le résidu de cette évaporation a été pesé, redissous et examiné à l'aide des réactifs.

Voici les résultats obtenus en suivant ce procédé analytique :

Examen des cendres des œufs avant et pendant l'incubation.

		PHOSPHATE calcique.	CARBONATE calcique.	ACIDE sulfurique.	SOUFRE.
<i>Le poids des cendres étant l'unité (1).</i>					
A	OEufs non couvés.....	0,0950	1,0370	0,0208	0,0084
B	OEufs couvés pend. 7 jours.	0,1091	1,1370	0,0162	0,0064
C	OEufs couvés pend. 14 jours	0,1630	1,0750	0,0202	0,0080
D	OEufs couvés pend. 18 jours	0,0510	1,2060	Indices.	Indices.
<i>Le poids de l'œuf frais étant l'unité.</i>					
A	OEufs non couvés.....	0,00526	0,05744	0,00115	0,00046
B	OEufs couvés pend. 7 jours.	0,00629	0,06560	0,00093	0,00037
C	OEufs couvés pend. 14 jours	0,00917	0,06046	0,00113	0,00045
D	OEufs couvés pend. 18 jours	0,00246	0,01474	Indices.	Indices.
(1) Le surcroît du poids du carbonate calcique vient de ce qu'il a été pesé à l'état de chaux parmi les cendres, et qu'il est compté ici à l'état de carbonate.					

Le résidu de l'évaporation des liqueurs provenant de l'analyse des cendres des œufs contenait de la soude libre, de traces de potasse, de chlore et d'acide sulfurique. On a été obligé de réunir les quatre produits pour l'étudier, parce qu'il était en trop petite quantité.

Les résultats précédents n'offrent rien de bien satisfaisant : des analyses ont été tentées par une autre méthode. Il était d'autant plus utile de le faire, que de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique même, unis à la glycérine, pouvaient être complètement détruits pendant la calcination.

Examen de la matière minérale des œufs, sans les incinérer.

Ce qui frappe, dans le tableau précédent, c'est l'absence presque complète du soufre dans les œufs couvés pendant dix-huit jours. Peut-être ce soufre pouvait-il être retrouvé en employant une autre méthode.

Le produit de la dessiccation des œufs a été détruit par l'azotate hydrique; la masse résultant de cette réaction a été saturée par la potasse, la liqueur a été ensuite évaporée jusqu'à siccité, et le résidu solide a été chauffé au rouge. Le nouveau produit a été traité par l'eau acidulée par l'azotate hydrique, précipité par l'ammoniaque pour avoir le phosphate de chaux; traité par l'oxalate ammonique pour avoir la chaux qui a été dosée à l'état de sulfate, et précipité par l'azotate barytique pour avoir l'acide sulfurique.

Ces expériences n'ont été entreprises que sur les deux points extrêmes de la série : les œufs non couvés et les œufs couvés pendant dix-huit jours. En voici le résultat :

Produits anorganiques donnés par les œufs non couvés et après dix-huit jours d'incubation, en les détruisant par l'azotate hydrique.

	PHOSPHATE.	CARBONATE.	ACIDE sulfurique (SO ₃).	SOUFRE.
<i>Résultats rapportés à l'œuf sec pris comme unité.</i>				
OEufs non couvés	0,0339	0,1532	0,00648	0,00258
OEufs couvés pendant 18 jours.	0,0401	0,2201	Indices.	Indices.
<i>Les mêmes résultats rapportés à l'œuf frais pris comme unité.</i>				
OEufs non couvés	0,01069	0,04830	0,00204	0,00082
OEufs couvés pendant 18 jours d'incubat.	0,01205	0,06615	Indices.	Indices.

Le phosphate calcaire des œufs couvés était coloré en rouge par du phosphate de fer; le phosphate calcaire des œufs non couvés était parfaitement blanc.

Il résulte des recherches consignées dans le tableau précédent, que le soufre diminue pendant l'incubation. Ce résultat n'a rien qui puisse étonner, puisque les œufs répandent généralement une odeur désagréable pendant qu'ils sont soumis à cet acte, et qu'il pourrait bien se faire que cette odeur fût due à un produit sulfuré (1).

L'augmentation du poids du phosphate calcaire et la présence du phosphate de fer qui l'accompagne doivent-elles nous porter à conclure qu'il se forme du phosphore et du fer pendant l'incubation? Cela résulte évidemment de notre travail, qui a été entrepris exprès dans cette direction; mais vu toutes les chances d'erreur que nous avons signalées, nous n'oserions prendre la responsabilité d'une telle assertion. Satisfaits d'avoir attiré l'attention des physiologistes sur ce point, nous attendrons que le temps achève ce que nous n'avons pu qu'ébaucher.

Examen de la composition immédiate des œufs.

Les principes organiques qui dominant dans l'œuf avant l'incubation sont l'albumine et la matière grasse; les globules vitellins et les membranes étant de nature albuminoïde. Après la fécondation, on y trouve encore de l'albumine et de la matière grasse, mais dans des proportions différentes, et, de plus, de la fibrine, du tissu cellulaire et du tissu épidermoïde.

Il est très-difficile, pour ne pas dire impossible, d'isoler nettement tous ces produits sans les altérer. Nous dirons plus, et le plus simple examen des phénomènes organiques

(1) Nos analyses ont été faites à une époque où il n'était plus possible de nous assurer, par l'expérience directe, de l'émission d'un produit sulfuré pendant l'incubation, sans quoi nous n'eussions pas manqué de le faire. Nous reviendrons plus tard sur ce résultat.

qui se passent dans l'œuf le prouve suffisamment, il n'y a pas seulement dans l'œuf des produits parfaitement distincts, il y en a de transitoires ou qui sont en voie de formation, et aucune méthode ne peut les isoler d'une manière suffisante sans les altérer. Nous avons employé des moyens simples, faciles à mettre en pratique, dans le but de déterminer au moins des points de comparaison; mais, comme nous l'avons dit, cette partie de nos expériences n'a pu être terminée, par suite d'un accident qui nous a privés de nos produits. On verra, dans l'étude de la composition immédiate de la grenouille à différents âges, un exemple de la méthode que nous avons suivie. Nous ne rapporterons ici que les expériences qui ont été faites pour savoir si la matière grasse des œufs subissait quelque variation dans sa quantité pendant l'incubation. L'existence d'une matière grasse environnant la vésicule germinative dans les œufs des animaux est un fait si constant, qu'il n'existe pas pour nous le moindre doute qu'elle y remplit une des fonctions les plus importantes pour la propagation de l'espèce, ou pour la transmission de la vie d'un animal au germe de son espèce. L'absorption de l'oxygène, signalant les premiers moments de cette nouvelle vie qui vient d'être propagée d'un animal à un œuf, la grande tendance des corps gras à absorber l'oxygène, sont deux faits qui méritent d'être rapprochés. C'est peut-être par eux que commence l'action chimique qui caractérise la vie; mais, sans aucun doute, elle se propage aux corps azotés, et ceux-ci sont profondément modifiés dans leur composition, comme cela est prouvé par la présence de l'azote dans les produits de la respiration des œufs soumis à l'incubation, et par la formation de tissus d'une composition organique et chimique, spéciale, qui n'existaient pas dans l'œuf avant la fécondation et l'incubation.

Traitement des œufs couvés et non couvés par le zyméther, " séparer et doser la matière grasse. — Dix ; matière sèche provenant des œufs A, B.

Quantité de matière grasse contenue dans les œufs couvés et non couvés, ramenée au poids de l'œuf avant l'incubation.

	A.	B.	C.	D.
Matière grasse	0,091032	0,089491	0,085122	0,075741
Résidu organique et minéral	0,224228	0,239519	0,238658	0,224819

Il est bien évident que la matière grasse diminue dans les œufs, à mesure que l'évolution organique fait des progrès.

Résumé relatif à la composition des œufs avant et pendant l'incubation.

Les résultats précédents étant tous rapportés à l'œuf pris comme unité et terme de comparaison avant l'incubation, il suffit de les rassembler. Nous allons rapprocher ainsi les résultats extrêmes de la série de nos expériences, ceux relatifs aux œufs non couvés, et ceux relatifs aux œufs couvés pendant dix-huit jours. Nous les discuterons ensuite.

Résumé expérimental des recherches relatives aux phénomènes de l'incubation des œufs des oiseaux.

	ŒUFS NON COUVÉS.	ŒUFS COUVÉS dix-huit jours.
Perte observée pendant l'incubat.	0,000000	0,126336
Oxygène absorbé	0,000000	0,018936
Perte par la dessiccation	0,684740	0,573110
Matières organiques ou combust..	0,254230	0,241570
Mat. anorganiques ou incombustib.	0,061030	0,058990

La somme des éléments de l'œuf non couvé égale 1,000000; celle des éléments de l'œuf couvé égale 1,018936, et dépasse la pré le toute la quantité d'oxygène absorbé.

Ce lte uniquement des données experimen-

tales, excepté la quantité de matière anorganique des œufs couvés, qui a été supposée la même que celle des œufs frais, et dont on a seulement retranché le poids de l'acide sulfurique, dont le soufre disparaît bien certainement en grande partie pendant l'incubation, tandis que l'oxygène se fixe sur la matière organique, ou disparaît avec elle; ce qui ne change rien au calcul.

Si l'on réunit à la matière organique des œufs couvés celles perdues pendant l'incubation, et s'élevant à 0,012708, comme on le verra en faisant la somme de ces matières à l'aide du tableau suivant, on trouve 0,254278, qui est presque identique à 0,254230, que l'on rencontre dans l'œuf frais. Mais ce résultat n'est que fortuit; car la matière minérale doit être diminuée dans les œufs couvés, et l'oxygène absorbé doit faire partie de la matière organique, comme on le verra dans le tableau suivant.

Si l'on profite de toutes les données expérimentales que nous avons pu recueillir en étudiant les modifications survenues dans l'œuf de la poule pendant l'incubation, on parvient à construire le tableau général qui suit. Ce tableau est presque entièrement le résultat direct de l'expérience, et quoique les données qui ont servi pour l'édifier aient été obtenues dans des circonstances fort diverses, elles donnent un résultat qui laisse à peine quelque chose à désirer.

*Résumé général et comparatif des modifications qui surviennent dans l'œuf
des oiseaux pendant l'incubation.*

	ŒUFS NON COUVÉS.	ŒUFS COUVÉS DIX-HUIT JOURS.	
		Détail.	Résumé.
Perte réelle pendant l'incubation.....	Eau.	" 0,123130	0,136705
	Carbone.....	" 0,005580	
	Azote.....	" 0,007128	
	Sulfure hydrique?..	" 0,000867	
Perte pendant la dessiccation, ou eau et matières volatiles.....	0,684740	0,584302	0,584302
Matières combustibles... {	grasses.....	0,091032	0,238939
	azotées et autres..	0,163198	
Oxygène absorbé.....	"	0,018936	
Oxygène de l'acide sulfurique	"	0,001224	
Matières minérales..... {	Carbonate calcique	0,048300	0,058999
	Phosphate calcique	0,010690	
	Acide sulfurique..	0,002040	
	Sels divers.....	Indices.	
	Silice.....	Indices.	

Ce dernier tableau a été calculé à l'aide des résultats précédents, en rapportant les changements éprouvés par l'œuf pendant l'incubation à l'œuf qui n'y a point été soumis.

Les nombres de la première colonne sont directement donnés par l'expérience, et tirés des tableaux précédents. La somme de ces nombres égale l'unité.

Les nombres de la deuxième colonne sont déduits des précédents, à l'aide de toutes les expériences décrites dans ce Mémoire.

La perte pendant l'incubation égale 0,136705. Le détail de cette perte est tiré de la moyenne des renseignements fournis par le grand tableau relatif aux phénomènes physiologiques de l'incubation. Ces moyennes, divisées par 100 et multipliées par 18, ou le nombre des jours de l'incubation, donnent une somme égale à 0,135838, qui n'est inférieure au nombre précédent que de la quantité de sulfure hydrique dégagé.

0,000867 est le sulfure hydrique donné par le soufre contenu dans l'œuf frais, à l'état d'acide sulfurique, ou plutôt de sulfate glycérique.

L'oxygène absorbé est déduit du tableau indiqué précédemment.

La matière grasse est donnée, de part et d'autre, directement par l'expérience.

La matière azotée de la deuxième colonne est celle de la première, dimi-

nuée du carbone, de l'azote et du sulfure hydrique perdus pendant l'expérience.

La perte pendant la dessiccation, ou 0,584302, est la quantité qui était nécessaire pour compléter l'unité, et ne s'éloigne que fort peu de la perte observée qui est 0,573110, et, il faut le dire, en opérant sur des œufs différents, puisque cela ne peut être autrement.

La somme des matières minérales a été supposée invariable. Seulement, le poids de l'acide sulfurique, dont le soufre disparaît, a été reporté en deux endroits différents : le soufre à l'état de sulfure hydrique, parmi les produits perdus pendant l'incubation, et l'oxygène, avec la matière organique dont il concourt à augmenter le poids, avec l'oxygène atmosphérique absorbé.

Quoique les nombres de cette colonne soient tirés de tant d'expériences différentes, ils ne présentent pas moins un accord très-remarquable, et qui doit être très-rapproché de l'exacte vérité.

La somme de la première colonne égale l'unité ; la somme de la deuxième égale l'unité, plus l'oxygène absorbé, comme cela devait être ; la troisième colonne ne fait que résumer la deuxième.

A la simple inspection du tableau précédent, on voit que, pendant l'incubation, les œufs perdent de l'eau, du carbone, de l'azote et du soufre. La diminution de la matière grasse et de la matière azotée démontre que ces deux sortes de matières sont appelées à fournir les éléments recueillis comme produits de la respiration de l'œuf pendant l'incubation. Ce tableau démontre encore d'une manière évidente, comme cela, d'ailleurs, a déjà été établi précédemment, que l'œuf incubé, tant par la perte de certains éléments que par l'absorption directe de l'oxygène, et par la fixation de celui qui était contenu dans le sulfate glycérique, est plus oxygéné que l'œuf qui n'a point été soumis à l'incubation.

Il faut dire, en outre, qu'une partie de l'albumine se transforme en fibrine par une nouvelle répartition de la matière anorganique, qu'il se forme du tissu cellulaire par la combustion partielle et l'oxygénation de l'albumine (1), et, de plus, de la matière épidermoïde.

Il résulterait, en outre, de nos expériences, que du phosphore et du fer seraient créés pendant l'incubation ; mais nous avons déjà dit que nous n'admettions pas ce résultat,

(1) Voyez le *Traité de Chimie* de M. Baudrimont, t. II, p. 875 et 876.

au moins pour le présent. Nous nous promettons de revenir sur l'ensemble de ce travail, et de vérifier ces faits sur une échelle suffisante, et dans des conditions telles, que l'expérience que nous avons acquise relativement à ces matières nous permettra de porter un jugement définitif.

AMPHIBIENS.

EXAMEN CHIMIQUE DE LA COMPOSITION DE LA GRENOUILLE, DEPUIS L'OEUF PRIS DANS L'OVAIRE, JUSQU'À SON ENTIER DÉVELOPPEMENT A L'ÉTAT ADULTE.

Si l'on examine la composition des animaux au point de vue le plus général, on trouve qu'ils sont essentiellement formés : 1° d'eau, qui les imprègne de toutes parts, et qui est absolument essentielle à leur existence; 2° de matières organiques destructibles par la combustion; 3° d'éléments anorganiques qui se trouvent déposés dans ces derniers, et sont aussi indispensables à l'existence des animaux.

Ce court examen démontre qu'il était convenable de rechercher avec soin les proportions relatives de ces divers éléments aux différents âges des animaux. Nos observations, comme celles anatomiques d'ailleurs, ont été faites sur l'œuf non fécondé, pris dans l'ovaire, sur des têtards de différents âges et sur des grenouilles adultes.

L'eau et les matières volatiles ont été déterminées par simple dessiccation; les quantités relatives de la matière organique et de la matière anorganique l'ont été par la combustion.

Cette dernière méthode, mise en pratique avec tous les soins possibles, pouvait ne pas donner les résultats que nous espérions en tirer, parce que plusieurs éléments fixes pouvaient être susceptibles de s'oxyder par la combustion, et de donner ainsi, par l'addition du poids de l'oxygène qui s'y serait fixé, un poids plus considérable que celui de ces mêmes éléments pris dans l'état où ils se trouvent dans l'anim

dant, si l'on considère que cette méthode a

donné des différences considérables lorsqu'elle était appliquée à des êtres de différents âges, on demeurera convaincu que l'oxydation entière des matériaux anorganiques n'aurait pu altérer le sens du résultat obtenu. Toutefois, on sait que cela n'était à craindre que pour le soufre et le phosphore; et les résultats obtenus par M. Gobley paraissant bien confirmés, lèvent complètement cette difficulté, puisqu'il a démontré que le soufre contenu dans l'œuf s'y trouvait à l'état de sulfate glycérique, et qu'il est bien possible que ce même corps et le phosphore se trouvent, au moins en partie, soit dans le même état, soit dans un état semblable, dans les amphibiens.

Il ne suffisait pas de déterminer les quantités relatives de l'eau, des matières organiques et anorganiques entrant dans la constitution de la grenouille à différents âges; il était aussi très-important de déterminer la nature et les quantités relatives des éléments organiques, aussi bien que ceux des éléments anorganiques; car ces éléments pouvaient varier par leur nature et leurs proportions relatives. En effet, il suffit d'examiner les cendres résultant de la combustion des têtards pour être convaincu de la nécessité d'une pareille recherche. Les cendres des plus jeunes têtards sont rouges comme du sesquioxyde ferrique, et cette couleur va en se dégradant jusqu'au blanc rosé, à mesure que l'animal avance en âge.

Examen des matériaux immédiats, organiques, entrant dans la constitution de la grenouille.

Afin d'altérer le moins possible les éléments organiques entrant dans la constitution de la grenouille, nous avons employé les moyens analytiques les plus simples, et nous n'avons d'abord fait usage que de dissolvants neutres: l'éther et l'eau.

Les grenouilles, desséchées dans une étuve, ont d'abord été traitées par le zyméther, dans le but d'en extraire les ma-

tières grasses ; ensuite on a employé de l'eau à $+ 60$ degrés pour enlever l'albumine, dans le cas où le zyméther ne l'aurait point rendue insoluble, puis de l'eau bouillante pour enlever le tissu cellulaire à l'état de gélatine, puis de l'eau alcalisée, et enfin de l'eau acidulée.

Dessiccation. — Comme cela vient d'être dit, les grenouilles ont été desséchées dans une étuve. La température de cette étuve ne dépassait pas $+ 60$ degrés.

Pendant le temps qu'a duré cette opération, elles ont répandu une odeur forte et désagréable de poisson et d'acide phocénique. Avant et après l'opération, les produits ont été pesés avec soin dans le même vase, de telle manière qu'il ne pouvait y avoir aucune perte due au mode d'expérimentation. Ce procédé, d'ailleurs, a été suivi pour toutes les autres opérations entreprises, soit sur les matières organiques, soit sur le résidu de leur combustion.

Traitement par l'éther. — Le traitement par l'éther a été fait dans des flacons bouchés. Les liqueurs provenant de ce traitement ont été distillées, puis desséchées à l'étuve et dans le vide : le résidu est une huile brune, épaisse, d'une odeur analogue à celle qui se dégagait pendant la dessiccation des produits. Elle a une réaction légèrement acide. Elle se saponifie par une dissolution de potasse bouillante ; mais on s'aperçoit alors qu'elle est au moins formée de deux matières différentes, dont une demeure suspendue dans la dissolution alcaline ; l'alcool pur et bouillant la dissout, mais il se trouble un peu par le refroidissement.

Cette matière huileuse diffère de l'huile des poissons, par la propriété qu'elle a de se saponifier.

Traitement par l'eau à $+ 60$ degrés. — Le produit obtenu par ce traitement est brun ; son odeur est fade, il ne se prend point en gelée par le refroidissement, et ne se coagule point par la chaleur ; sa dissolution se trouble par l'alcool et le bichlorure mercurique ; le tannin et le silicate potass ou naître un précipité abondant.

La matière obtenue par l'eau à + 60 degrés n'est donc point de l'albumine proprement dite, puisqu'elle ne se coagule point par la chaleur ; mais elle est évidemment une matière albuminoïde par l'ensemble de ses propriétés.

Traitement par l'eau bouillante. — Le produit de ce traitement a une odeur de cantharides ; il est d'un brun presque noir ; il ne se prend point en gelée par le refroidissement. L'alcool, le bichlorure mercurique et le silicate potassique ne le précipitent point ; la potasse caustique n'éclaircit point sa dissolution lorsqu'elle est trouble ; l'azotate, l'acétate plombiques, surtout l'azotate équimercurique et le tannin le précipitent complètement.

La matière obtenue par l'eau bouillante n'est évidemment point de la gélatine : elle en diffère par une foule de propriétés ; elle se rapproche de l'osmazôme, ou extrait de viande, par ses propriétés chimiques.

Traitement par l'eau alcaline. — Le résidu des traitements précédents est à peine attaqué par l'eau rendue alcaline par 1 centième d'oxyde hydropotassique, soit à la température ordinaire, soit à celle de l'ébullition. Ce traitement a été fait dans l'intention de dissoudre de la fibrine, s'il y en avait.

Les tétards noirs donnent une liqueur trouble ; tous les autres donnent une liqueur claire. Le résidu des tétards gris, les troisièmes pour la grandeur et l'âge, se gonfle fortement, et c'est le seul ; les autres résidus demeurent grenus et plus denses que la liqueur au fond de laquelle ils se tiennent.

Ce sont là les seuls faits observés dans cette opération.

Le traitement par la liqueur alcaline avait principalement pour but de séparer l'albumine qui aurait pu être rendue insoluble dans l'eau par l'action du zyméther. Il est toutefois évident que ce dernier agent ne pouvait coaguler l'albumine, puisqu'elle était à l'état de dessiccation complète dans le produit animal.

Traitement par l'eau acidulée à 2 millièmes par le

chlorure hydrique. — Ce traitement avait pour but d'enlever la fibrine qui aurait pu se trouver dans le résidu sec. Le produit obtenu n'a donné lieu à aucune réaction qui mérite d'être rapportée ici.

Résumé.

Il résulte de l'examen précédent que les batraciens, dans les premiers temps de leur existence, ne renferment point les mêmes matériaux que ceux que l'on rencontre dans les animaux supérieurs. Là, point de véritable albumine, point de véritable tissu cellulaire; mais des matériaux spéciaux, matériaux nécessaires au genre d'existence des animaux qu'ils forment. Toutefois la grenouille adulte a une composition qui se rapproche beaucoup plus de celle des animaux aériens.

Faut-il conclure de ces faits qu'il y a beaucoup plus de tissus élémentaires que les anatomistes ne l'admettent ordinairement? La solution de cette question est de la plus haute importance, et se trouve discutée dans notre *Mémoire original*.

On trouvera dans le tableau suivant le résumé des expériences dont il a été question dans ce paragraphe (1).

Les nombres qui s'y trouvent se rapportent à la matière organique de l'animal, prise comme unité.

(1) Les têtards ont été pêchés les jours mêmes qui sont indiqués au tableau. On ignore l'âge des premiers; mais ils étaient encore fort jeunes, et il est éminemment probable que tous les têtards pêchés dans le même lieu sont de la même époque, de telle manière que la date de la pêche donne une idée de leur âge. Quant aux têtards n° 5, pêchés dans les environs de Fontainebleau, ils étaient prêts à se transformer en grenouilles; ils étaient d'ailleurs d'une force telle, que l'on en voit rarement de pareils dans les environs de Paris.

Les têtards n° 7 ont été pêchés dans l'étang d'Auteuil; ils sont de l'espèce noire, et à peu près de la même taille que les têtards n° 2. Ils ont environ 2 centimètres de longueur, en y comprenant la queue.

Pour les grenouilles, on a pris un mâle et une femelle; en outre, on a enlevé cette dernière, afin de ne pas retrouver parmi les produits ceux d'un organe étudié à part.

Examen de la matière combustible de la grenouille, depuis l'œuf non fécondé, pris dans l'ovaire, jusqu'à l'animal adulte.

	E. ŒUFS pris dans l'ovaire. 1846.	F. TÉTARDS. 27 avril 1845. Esp. grise.	G TÉTARDS. 11 mai 1845. Esp. grise.	H. TÉTARDS. 12 juin 1845. Esp. grise.	I. TÉTARDS très-forts, à pattes posté- rieures. 21 août 1845. Fontaine- bleau.	J. CRENOUILLES adultes. 1846.	K TÉTARDS. 9 juin 1845. Esp. noire. Autenil.	OBSERVATIONS.
		Étangs de Bellevue.						
Mat. enlevée par l'éther.	0,245	0,070	0,042	0,109	0,217	0,006	0,064	Huile brune, épaisse, légère- ment acide, soluble dans l'alcool bouillant, et saponifiable.
Mat. enlevée par l'eau à + 60 degrés.....	0,110	0,300	0,304	0,233	0,505	0,224	0,350	Matière albuminoïde ne se coa- gulant point par la chaleur.
Mat. enlevée par l'eau bouillante.....	0,049	0,030	0,134	0,132	0,008	0,272	0,045	Matière analogue à l'osmazôme.
Mat. enlevée par l'oxyde hydropotassique dilué	0,115	0,160	0,204	0,434	0,160	0,284	0,130	-
Mat. enlevée par le chlo- rure hydrique dilué..	0,165	0,050	0,018	0,006	0,027	0,114	0,020	
Résidu	0,316	0,390	0,298	0,086	0,083	0,100	0,391	

La matière grasse varie de 0,070 à 0,217 chez les têtards, et va ainsi en augmentant. Ce résultat ne peut conduire aux mêmes conséquences que celles déduites des œufs de ponte soumis à l'incubation, parce que ces animaux ont tiré des aliments du dehors; mais il a toujours de l'importance pour établir la composition de ces animaux.

La matière albuminoïde entre en proportion considérable dans les forts têtards; elle varie du quart à la moitié du poids des matières organiques.

L'extrait obtenu par l'eau bouillante est en quantité très-variable; faible d'abord, il va en augmentant pour diminuer ensuite.

On voit que l'oxyde potassique et le chlorure hydrique n'ont point été sans action, et que les matières qu'ils ont extraites ont des poids assez notables. Seulement, il faut remarquer que le chlorure hydrique a pu dissoudre du carbonate et du phosphate calcique, ainsi que de l'oxyde ferrique. Ne connaissant point la limite de l'action de ce réactif, nous n'avons point fait les calculs nécessaires pour déduire le poids de ces matières minérales de celui de la matière organique.

L'oviducte de la grenouille paraît être formé d'une matière animale spéciale, qui jouit de la propriété d'absorber et de se gonfler fortement comme l'ichthyocolle. Des grenouilles vivantes, l'abdomen ouvert, l'oviducte à nu, et plongées dans l'eau, nous ont présenté ce phénomène. Nous avons commencé l'étude de cette matière, qui ne peut trouver de place ici.

Examen du produit de l'incinération de la grenouille à différents âges.

Le produit de l'incinération de la grenouille a été soumis à l'examen chimique. Les procédés employés ont été aussi simples que ceux dont il a été fait usage pour examiner la matière de cet animal. Nous n'avons employé

que quelques dissolvants, tels que l'eau et des acides dilués ou concentrés. Le produit de la réaction était décanté à l'aide d'une pipette; le résidu était lavé, desséché et pesé dans le vase même où il avait été placé, de telle manière qu'il y restait jusqu'à la fin de l'analyse. Si ce procédé ne permet pas une séparation rigoureuse des substances mélangées, il les donne telles qu'elles sont et sans aucune chance possible de perte. Les dissolvants ont été successivement l'eau distillée, l'acétate et l'azotate hydriques dilués, puis le chlorure hydrique concentré.

L'eau enlevait des sulfates et des chlorures potassiques et sodiques.

L'acétate hydrique enlevait le carbonate calcique.

L'azotate hydrique dissolvait le phosphate calcique.

Le chlorure hydrique dissolvait principalement le sesquioxyde ferrique et de l'alumine.

Le résidu était essentiellement formé d'acide silicique (1).

On trouvera dans le tableau suivant le résultat des expériences entreprises dans la direction qui vient d'être indiquée. Les animaux incinérés étaient exactement les mêmes que ceux qui ont fourni les matières organiques examinées dans le paragraphe précédent.

(1) Ce procédé a été discuté précédemment (voyez page 270).

Examen analytique du résidu incombustible de la grenouille, depuis l'œuf pris dans l'ovaire, jusqu'à l'animal adulte.

E.	F.	G.	H.	I.	J.	K.	OBSERVATIONS.
ŒUFS pris dans l'ovaire.	TÉTARDS. 27 avril 1845. Esp. grise.	TÉTARDS. 11 mai 1845 Esp. grise.	TÉTARDS. 12 juin 1845. Esp. grise.	TÉTARDS. 11 août 1845. Pattes postérieures très-fortes.	GRENOUILLES adultes. 1846.	TÉTARDS. 9 juin 1845. Esp. noire. Auteuil.	
	Étangs de Bellevue.						
Produits enlev. par l'eau	0,125	0,020	0,120	0,100	Indice de phosphate de potasse.	0,015	Sulfate et chlorure potassiques et sodiques.
Produits enlevés par l'acétate hydrique dilué.	0,050	0,160	0,260	0,550	0,400	0,060	Carbonate calcaïque.
Produits enlevés par l'azotate hydrique dilué.	0,050	0,260	0,300	0,200	0,575	0,235	Phosphate calcaïque.
Produits enlevés par le chlorure hydrique concentré.....	0,200	0,090	0,060	Traces.	Traces.	0,065	Sesquioxyde ferrique.
Résidu.....	0,575	0,470	0,260	0,150	0,025	0,625	Acide silicique.

Les œufs pris dans l'ovaire de la grenouille ont été desséchés avec l'ovaire même; car il eût été trop long et trop difficile d'en séparer une quantité pouvant suffire à nos expériences. La masse des œufs l'emportait d'ailleurs de beaucoup sur celle des parties qui s'y trouvaient adhérentes. Ces œufs ont présenté la plus grande difficulté lorsqu'on a voulu les incinérer, parce qu'ils se recouvraient d'un vernis de phosphate que l'eau bouillante même ne pouvait enlever. Nous avons pourtant réussi à les brûler complètement, après les avoir mêlés avec un poids triple du leur de sulfate trimercurique (turbith minéral). Il n'est resté alors qu'un enduit vitreux, insoluble dans l'eau, qui ne peut être enlevé du creuset que par l'azotate hydrique bouillant, et qui, après la dessiccation, fut bien nettement reconnu pour être un mélange de phosphate trihydrique soluble dans l'eau et de phosphate magnésique contenant de la chaux. Le phosphate trihydrique venait, sans aucun doute, de la réaction de l'azotate hydrique sur le phosphate équihydrique résultant de la calcination; mais nous n'avons pas déterminé s'il provenait de phosphate hydroglycérique, comme les expériences de M. Gobley sur l'œuf de la poule pourraient le faire soupçonner, ou de phosphate ammoniaco-magnésien, comme on peut aussi le penser. Les cendres de ces œufs n'ont donc pu être soumises aux mêmes expériences que les cendres des têtards et de la grenouille. Quoi qu'il en soit, la différence apportée dans les résultats par la fécondation et un nouveau mode de nutrition n'en est pas moins remarquable.

En consultant le tableau précédent, on voit que le carbonate calcique augmente avec l'âge; qu'il en est à peu près de même du phosphate calcique. La seule différence observée serait relative aux gros têtards gris; mais ces têtards étaient évidemment d'une autre espèce, et n'avaient point été pêchés dans le même lieu. Quant au sesquioxyde ferrique, sa présence, en quantité très-considérable dans les

cendres des jeunes têtards, et sa diminution rapide à mesure qu'ils avancent en âge, est un fait extrêmement remarquable et tout à fait inattendu. Ce fait démontre que, chez les grenouilles, le rôle des matières anorganiques est rempli par des matières essentiellement différentes, selon l'âge de l'animal.

Le résidu, inattaquable par les acides, suit également une période décroissante.

Ainsi, en résumant, on voit que les parties anorganiques des jeunes têtards sont essentiellement représentées par du sesquioxyde de fer et de l'acide silicique, comme cela a lieu pour ce dernier corps chez certaines graminées, et qu'à mesure qu'ils avancent en âge, la proportion de ces éléments diminue peu à peu, et qu'ils se trouvent remplacés par les éléments, ordinairement bien connus, du squelette des animaux : le carbonate et le phosphate calciques.

Afin de donner une idée complète de la composition de la grenouille à ses différents âges, nous avons réuni en un seul tableau tous les éléments des tableaux précédents. Les quantités y sont rapportées à l'animal, pris comme unité de poids.

	E. œufs pris dans l'ovaire. 1846.	F.		G. TÉTARDS EN Pêchés dans les étangs de Bellevue.	H. 12 juin 1846.	I. TÉTARDS. Fontaine- bleau. 21 août 1846	J. GRENOUILLES adultes. 1846.
		27 avril 1846.	11 mai 1846.				
Matières volatiles.....	0,5572	0,9347	0,9124	0,9015	0,9074	0,7741	
{ combustibles.. Matières fixes..	0,1041	0,0025	0,0023	0,0092	0,0178	0,0011	
	0,0467	0,0106	0,0168	0,0196	0,0413	0,0425	
	0,0208	0,0011	0,0074	0,0111	0,0006	0,0516	
	0,0488	0,0057	0,0113	0,0365	0,0131	0,0539	
	0,0701	0,0018	0,0009	0,0005	0,0022	0,0126	
	0,1345	0,0149	0,0069	0,0078	0,0070	0,0172	
{ solubles dans l'eau..... solubles dans l'acétate hydriq. dilué. solubles dans l'azotate hydriq. dilué. solubles dans le chlorure hydrique. Résidu.....		0,0038	0,0008	0,0017	0,0011	Traces.	
		0,0005	0,0067	0,0037	0,0058	0,0164	
		0,0005	0,0109	0,0043	0,0021	0,0207	
		0,0062	0,0038	0,0004	Traces.	Traces.	
		0,0177	0,0198	0,0037	0,0016	0,0099	
	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	

RÉSUMÉ.

Eau et matières volatiles.....	0,5572	0,9337	0,9124	0,9015	0,9074	0,7741
Matières combustibles.....	0,4250	0,0355	0,0456	0,0843	0,0819	0,1898
Matières incombustibles.....	0,0178	0,0308	0,0420	0,0142	0,0107	0,0361
	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

1°. Le poids des œufs aériens, comme on le savait depuis longtemps, diminue pendant l'incubation.

2°. L'air respirable contenant une certaine quantité d'humidité pour les œufs aériens et une température convenable sont indispensables pour que l'incubation ait lieu.

3°. Les œufs aériens absorbent de l'oxygène et émettent dans le même temps de l'eau, du gaz carbonique, de l'azote et un produit sulfuré indéterminé.

4°. La perte de poids des œufs est toujours inférieure à la somme des poids de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote qu'ils exhalent; elle est même inférieure à la somme des poids de l'eau, de l'azote, et non de l'acide carbonique, mais seulement du carbone qu'il contient; ce qui permet d'admettre que l'oxygène de cet acide a été emprunté à l'air.

Cela est évidemment dû à ce que, en même temps que le poids des œufs diminue par la perte de ces produits, ils absorbent de l'oxygène, qui l'augmente.

5°. Le gaz oxygène nécessaire à l'incubation se divise en deux parties : une qui donne naissance à de l'acide carbonique; l'autre qui est absorbée ou qui sert à produire de l'eau.

6°. Le volume de l'oxygène absorbé est sensiblement le même que celui qui existe dans le gaz carbonique, et le volume de l'azote est environ la moitié de ce dernier ou le quart de l'oxygène employé.

7°. La matière grasse diminue dans les œufs pendant l'incubation, en même temps que la matière azotée est altérée dans sa composition la plus intime, ainsi que cela est démontré par le dégagement d'azote qui a lieu.

8°. L'oxygène employé, le carbone et l'azote exhalés sont sensiblement en proportions définies, et peuvent être représentés par la formule $O + 2C + Az$, qui donnent $4O + 2CO_2 + Az$. Si l'oxygène est employé en partie à brûler de l'hydro-

gène, on aurait $4\text{HO} + 2\text{CO}_2 + \text{Az}$, dont $\text{H}_2\text{C}_2\text{Az}$ viendrait de l'œuf et représenteraient un produit qui se détruit, ou l'excédant d'un ou de plusieurs produits qui changent de nature.

9°. Que la moitié de l'oxygène soit absorbée et combinée, ou employée à faire de l'eau, il en résulte que l'œuf qui a subi l'incubation *est plus oxygéné que celui qui ne l'a pas subie*, puisque la quantité d'oxygène qu'il contient normalement demeure la même si elle n'augmente, et que le carbone et l'azote diminuent.

10°. L'étude de la constitution chimique des animaux à différentes époques de leur existence a démontré que les éléments anorganiques qu'ils renferment peuvent considérablement varier par leur nature et leurs proportions relatives. Nous avons recherché comment ces éléments anorganiques font partie des tissus animaux; l'ensemble des faits que nous avons observés, et les expériences que nous avons faites, nous permettent d'affirmer qu'ils existent dans chaque particule organique, qu'ils lui arrivent à l'état de dissolution dans un fluide; mais que bientôt ils deviennent insolubles, et s'unissent intimement, mais par un mode d'union différant de la véritable combinaison chimique.

11°. L'oxygène arrive au point vital de l'œuf fécondé au travers de ses enveloppes, qu'elles soient scléreuses ou calcaires, et propres à être traversées par l'air, ou muqueuses et destinées à être traversées par l'eau imprégnée de cet agent. D'abord il agit en pénétrant la matière organique d'une manière intime, puis apparaissent des canaux capillaires, puis des vaisseaux qui le charrient et le distribuent dans les différentes parties de l'être, à mesure qu'elles sont créées. Chez les œufs aériens, l'allantoïde est définitivement chargée de cette fonction; dans les œufs aquatiques, l'animal est pourvu de branchies qui remplissent le même office. Chez les animaux vertébrés, la vésicule ombilicale contient les matériaux propres à la formation de l'être

embryonnaire, et définitivement concourt à former le système abdominal de l'animal.

12°. Les phénomènes de l'évolution embryonnaire représentent une véritable nutrition, dans laquelle les aliments ne deviennent assimilables, ou plutôt ne se distribuent selon certaines lois pour créer un animal, qu'après avoir subi l'action de l'oxygène.

13°. La nutrition dans l'œuf paraissant, par les phénomènes qui l'accompagnent, tout à fait comparable à celle qui a lieu chez les animaux adultes, il en résulte que l'assimilation ne peut se faire chez ces derniers qu'après que les aliments entraînés dans l'appareil circulatoire ont subi l'influence de l'oxygène par l'acte de la respiration. Cette opinion est démontrée d'ailleurs : 1° par l'exhalation de l'azote, qui prouve la destruction partielle d'un élément azoté; 2° par la présence du tissu cellulaire chez les animaux herbivores, qui mangent des aliments qui n'en renferment aucune trace, tissu qui est moins azoté que ne le sont les matières albuminoïdes qu'elles renferment (1); 3° parce que l'histose n'existe point dans le sang, et qu'elle ne peut se former qu'à mesure qu'elle devient partie intégrante du corps des animaux; 4° parce que le canal thoracique qui reçoit les aliments puisés dans les intestins des animaux s'ouvre toujours dans le système veineux et dans un point rapproché de l'organe de la respiration.

Enfin, si l'on invoque les faits pathologiques, on voit que, chez les phthisiques, dont le système respiratoire est amoindri par la maladie, la nutrition est imparfaite, et que les individus atteints de cette terrible maladie périssent tout à la fois par défaut de caléfaction et de nutrition. Cette observation démontre encore que les corps gras ne s'assimilent point sans avoir été modifiés par la respiration, et qu'elle ne peut avoir uniquement pour but de les dé-

(1) Cette observation démontre tout à la fois la nécessité d'un aliment azoté, et la nécessité d'une action qu'il éprouve par la respiration, en même temps qu'elle démontre que l'histose n'est point nutritive.

truire; car sans cela ils s'accumuleraient en quantité considérable dans les tissus des phthisiques, et c'est le contraire qui a lieu. Toutefois, nous sommes bien loin de repousser la pensée que l'oxygène employé dans la respiration n'ait point d'autre fonction à remplir que de rendre les aliments assimilables.



RECHERCHES SUR LA CHALEUR LATENTE DE FUSION;

PAR M. C.-C. PERSON,

Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Besançon.

Par des considérations que j'exposerai plus loin, j'ai été conduit à penser que la chaleur latente de fusion devait être donnée, au moins approximativement, par la formule

$$(n + t) \delta = l,$$

où l désigne la chaleur latente, n une constante, t la température de fusion, et $\delta = C - c$ la différence des chaleurs spécifiques à l'état liquide et à l'état solide. La formule signifie donc que *la chaleur latente de fusion est la différence des chaleurs spécifiques à l'état solide et à l'état liquide, prise autant de fois qu'il y a de degrés depuis le point de fusion jusqu'à n° au-dessous de zéro.*

Dans son état actuel, la science ne fournit pas les données nécessaires pour décider si la formule est vraie ou non; la chaleur latente de fusion a été jusqu'ici peu étudiée. On connaît très-exactement celle de la glace, par les expériences de MM. de la Provostaye et Desains, ainsi que par celles de M. Regnault; mais les deux ou trois autres déterminations qu'on trouve dans la plupart des Traités de physique sont tout à fait erronées. M. Gay-Lussac donnait, comme approximation, dans ses cours, des nombres beaucoup plus exacts, qui n'ont pas été reproduits dans les ouvrages: c'était, en prenant la chaleur latente de l'eau pour unité, 0,205 pour l'étain, 0,22 pour le bismuth, 0,08 pour le plomb et 0,10 pour le soufre.

Rudberg, par un procédé que M. Despretz juge inexact, a trouvé $13^{\text{cal}},3$ pour l'étain et $5,8$ pour le plomb.

M. Despretz a lu en 1840, à l'Académie, un Mémoire sur la chaleur latente de fusion; il n'a pas donné de résultats numériques, mais j'ai trouvé là des renseignements précieux sur la manière d'opérer.

Quant aux chaleurs spécifiques, je les ai prises dans le grand travail de M. Regnault. Mais comme elles n'y sont données à la fois pour aucune substance à l'état solide et à l'état liquide, il m'a fallu en déterminer un certain nombre, comme on le verra dans ce Mémoire. J'avais mesuré celles de la glace et du phosphore avant de connaître les travaux de M. E. Desains; cette priorité est établie par deux paquets cachetés contenant mes résultats, et déposés à l'Académie avant que M. E. Desains eût communiqué les siens. J'ai, dans le temps, constaté le fait par une réclamation insérée aux *Comptes rendus*.

Du calorimètre. Sa température initiale et finale.

J'ai mesuré les chaleurs spécifiques et les chaleurs latentes par la méthode des mélanges. Le calorimètre que j'emploie (*voyez Pl. V*)[*] est un vase cylindrique de ce laiton très-mince qu'on appelle *cuivre gratté*, A, B, *fig. 1*. Au fond est fixé un trépied pour soutenir les corps plongés; un couvercle prévient l'évaporation, dont les variations auraient trop d'influence sur la marche du refroidissement. La lunette L suit la marche du thermomètre qui plonge dans le calorimètre; la lunette l lit la température ambiante sur le thermomètre T; C est un écran qui arrête le vent du volant placé sous le mouvement d'horlogerie.

La *fig. 3* représente à part l'aiguille M, N, dont la vis de pression V règle la longueur pour la course de l'agitateur, *fig. 2*.

O. la *fig. 1*, que le calorimètre est entière-

[*]

10° , sauf la *fig. 3*.

ment nu et isolé. Depuis quelque temps, on se sert de calorimètres à double enveloppe, qu'on entoure même de ouate, de duvet de cygne, etc.; on diminue ainsi la perte de chaleur, mais en revanche on en rend la mesure beaucoup plus incertaine. Avec un calorimètre nu, la perte dépend presque exclusivement de la différence entre la température du calorimètre et la température ambiante; mais s'il y a une enveloppe, cette enveloppe, selon la marche des différentes expériences, pourra se trouver à une température quelconque intermédiaire, ce qui entraînera des pertes très-différentes. Par exemple, si mon calorimètre est à 5 degrés et la température ambiante à zéro, la perte est à très-peu près de 22 calories par minute : je puis compter là-dessus; mais si j'ajoute une enveloppe, quand même la température ambiante resterait à zéro, et celle du calorimètre à 5 degrés, j'aurai des pertes différentes, suivant que la température de l'enveloppe sera de 1, de 2, de 3, de 4 degrés. Il faudrait tenir compte de cette température intermédiaire, et c'est ce qu'on n'a pas fait jusqu'à présent. M. Regnault, à qui je parlais de cette difficulté, m'a dit qu'un calorimètre nu lui paraissait préférable quand les expériences devaient avoir une certaine durée; or c'est, en général, le cas des miennes.

Soit M l'équivalent en eau du calorimètre complet, c'est-à-dire avec le liquide qu'il contient, l'agitateur et le thermomètre; on a

$$M = PC + v,$$

P étant le poids du liquide, C sa chaleur spécifique, et v l'équivalent du vase, de l'agitateur et du thermomètre.

P se détermine par des pesées, en tenant compte de la perte de poids dans l'air; pour cela, quand il s'agit d'eau, il suffit d'ajouter un millième du poids brut du liquide. Le calorimètre étant couvert, l'évaporation est, en général, négligeable. Quoiqu'il ait une course de plus de 20 degrés, dont chacun a 15 millimètres environ, le thermomètre dont je me sers porte les deux points fixes au moyen

d'une disposition que j'ai décrite dans une Note présentée à l'Académie. Il suit de là qu'on peut encore compter sur les centièmes de degré, même quand la variation est de 15 ou 16 degrés : ce qui n'a pas lieu pour les thermomètres gradués par comparaison. Car si, par exemple, la variation est aussi grande que l'intervalle pris pour les graduer, ils ne peuvent pas, quelle que soit la longueur de leurs degrés, donner cet intervalle avec plus d'exactitude que le thermomètre à petits degrés qui leur a servi de type.

Pour avoir la température initiale du calorimètre, on suit la marche du thermomètre avant l'expérience, en faisant fonctionner l'agitateur ; par exemple :

A 25^m,60 on lit 207 (*échelle arbitraire*),
 A 29^m,00 on lit 205,
 A 30^m,55 on lit 204,
 A 31^m,80 on fait l'immersion.

Or les observations précédentes donnent 203,2 ou 203,25 pour la température au moment de l'immersion ; l'incertitude ne roule que sur $\frac{1}{2}$ centième de degré, et cependant le refroidissement était, dans ce cas, très-rapide, car on avait 13°,5 d'excès sur la température ambiante.

Quand la variation de température est aussi rapide, il faut tenir compte de ce que le thermomètre est toujours un peu en retard sur la température du bain. Par des expériences préalables, en introduisant un peu d'eau chaude dans le calorimètre, pendant que l'agitateur fonctionnait régulièrement, j'ai constaté que le thermomètre mettait 3 ou 4 dixièmes de minute à prendre la température. D'après cela, je conclus que la température du bain, à l'époque t , est celle qu'indique le thermomètre à l'époque $t + 0',3$. Dans l'exemple précédent, cela réduit la température initiale à 203.

La manœuvre, pour l'immersion, détermine un petit échauffement dont je tiens compte en simulant cette manœuvre, pendant qu'on suit la marche du calorimètre. Le

Changement qu'on observe dans cette marche fournit la mesure de cette correction.

Il y a, de plus, la correction pour la partie non plongée de la colonne de mercure; elle se fait par la formule

$$\frac{n\theta}{6300 - n}.$$

n est la longueur du mercure non plongé, longueur mesurée en degrés; θ est la différence entre la température brute du bain et la température de la tige; enfin, $\frac{1}{6300}$ est le coefficient de dilatation du mercure dans le cristal. Cette correction ne dépasse généralement pas $\frac{1}{100}$ de degré.

Dans la méthode des mélanges, on attache ordinairement beaucoup d'importance à la détermination de la température maximum ou minimum. En réalité, la chose vraiment essentielle est de connaître, à un instant donné, la température du bain et celle du corps plongé; le maximum n'a d'intérêt que parce qu'en le déterminant, on détermine ces deux températures qui alors, en effet, se confondent sensiblement, du moins quand le corps plongé conduit bien la chaleur et n'a qu'une petite masse. Mais ce n'est là qu'un cas particulier, et le procédé est en défaut dès qu'il s'agit d'une certaine masse ou d'un corps mauvais conducteur. Comme c'est, en général, le cas des substances sur lesquelles j'opère, je m'arrange pour connaître leur température pendant qu'elles sont plongées, et j'arrête l'expérience quand il n'y a plus qu'une petite fraction de degré de différence entre cette température et celle du bain: l'erreur sur cette petite fraction est sans importance. N'ayant pas à me préoccuper du maximum ou du minimum, et profitant de ce que, dès lors, la durée de l'expérience est arbitraire, j'attends que le mercure arrive à une division exacte pour prendre la température finale, qui est ainsi connue avec une très-grande exactitude. On fait d'ailleurs, s'il y a lieu, les deux corrections indiquées pour la température initiale.

Échauffement et refroidissement du calorimètre.

Le point le plus délicat dans la méthode des mélanges, quand les expériences ont une certaine durée, est la détermination de la chaleur que perd le calorimètre ou qu'il reçoit du dehors.

La mesure de cette chaleur est $\int_0^T \nu dt$; T désignant la durée de l'expérience, et ν la vitesse d'échauffement ou de refroidissement comptée en calories. Considérons d'abord le cas du refroidissement : ν représentera le nombre de calories qui seraient perdues en une minute, si l'excès de température restait constant. A la rigueur, ν ne dépend pas seulement de l'excès de température, il varie avec le liquide et les corps qui sont dans le calorimètre, avec le mode d'agitation du liquide, avec l'état et les mouvements de l'air, etc. Mais l'excès de température reste la cause prépondérante : ici nous mesurerons ν en ayant égard à cette cause seulement ; puis, dans chaque expérience en particulier, nous aurons égard aux causes secondaires.

On admet ordinairement que le refroidissement d'un calorimètre se fait suivant la loi de Newton, du moins tant que son excès de température ne dépasse pas 10 ou 15 degrés. D'après cette loi, on aurait $\nu = Mm\theta$; M désignant l'équivalent du calorimètre en eau, θ l'excès à l'instant que l'on considère, et m un coefficient constant qui se calcule par la formule

$$m = \frac{1}{t} (\log A - \log B),$$

où t représente le temps écoulé depuis le moment où l'excès était A jusqu'à celui où il est devenu B , les logarithmes étant hyperboliques.

Mais, en réalité, la marche du refroidissement n'est pas aussi simple. m n'est pas constant ; le décroissement graduel qu'on observe dans cette valeur à mesure que l'excès di-

minue, ne laisse pas de doute sur cette variation, qui est d'environ $\frac{1}{5}$ de la valeur primitive quand l'excès tombe de 15 degrés à 3 degrés, la température ambiante étant de 3 degrés.

D'après cela, pour calculer la perte de chaleur, je construis graphiquement les valeurs de m en prenant les excès pour abscisses; j'élimine les irrégularités en faisant cette construction pour un certain nombre d'expériences sur le refroidissement; puis je dresse une Table qui donne la perte par minute pour chaque dixième de degré d'excès, en calculant cette perte par la formule

$$\nu = M m \theta,$$

dans laquelle je fais varier m de degré en degré.

Avec les lois connues du refroidissement par le rayonnement et par le contact de l'air, on peut calculer les variations de m , et voir qu'elles doivent être, en effet, de l'ordre que l'expérience leur assigne. Le refroidissement par le rayonnement seul suit à très-peu près la loi de Newton pour les excès dont il s'agit; la perte de chaleur par cette cause peut donc être représentée par $a\theta$; celle due au contact de l'air, la pression étant constante, peut l'être par $b\theta^{1.233}$. On a donc

$$\nu = M m \theta = a\theta + b\theta^{1.233},$$

d'où

$$m = \frac{1}{M} (a + b\theta^{0.233}).$$

Ainsi, m croît avec θ , mais lentement, car sa partie variable est à peu près proportionnelle à la racine quatrième de l'excès de température. En déterminant les deux constantes a et b , par deux observations de ν , on assignerait les différentes valeurs de m .

Nous remarquerons que, pour de petits intervalles, la perte calculée par la formule

$$\nu = M m \theta = M \frac{d\theta}{dt}$$

diffère très-peu de la perte moyenne mesurée directement, et qui a pour expression $M \frac{\Delta\theta}{\Delta t}$, $\Delta\theta$ désignant l'abaissement de température pendant l'intervalle de temps Δt , abaissement qui est précisément la diminution d'excès quand la température ambiante reste constante. Ainsi, l'on peut prendre presque indifféremment les différences pour les différentielles, quand $\Delta\theta$ ne dépasse pas 1 ou 2 dixièmes de degré. Cependant il est bon de calculer la correction à faire dans ce cas. Or, puisque

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\theta}{t} (\log \theta - \log \theta'),$$

et qu'on a ici

$$t = \Delta t \quad \text{et} \quad \theta' = \theta + \Delta\theta,$$

il vient

$$v = M \frac{d\theta}{dt} = M \frac{\Delta\theta}{\Delta t} \left\{ 1 + \frac{\theta}{\Delta\theta} [\log \theta - \log (\theta + \Delta\theta)] \right\}.$$

Si donc $\Delta\theta = 0^{\circ},1$, la correction à faire quand $\theta = 1$ est 0,0536; c'est-à-dire que, quand l'excès est de 1 degré, il faut ajouter 5 pour 100 à la perte $M \frac{\Delta\theta}{\Delta t}$ mesurée par l'abaissement de température, pour avoir la perte $M \frac{d\theta}{dt}$ qui aurait eu lieu si l'excès fût resté constant. Pour $\theta = 2$, la correction est $2\frac{1}{2}$ pour 100; pour $\theta = 3$, c'est 1,7; enfin, elle se réduit sensiblement à 1 pour 100 dès que $\theta = 4^{\circ}$. Pour deux divisions de mon thermomètre, ce qui répond à $0^{\circ},23$, la correction, dès que $\theta > 6^{\circ}$, se réduit à 1 pour 100 et reste sensiblement constante au delà. Ces données fournissent le moyen de dresser, d'une manière expéditive, et sans logarithmes, une Table du refroidissement du calorimètre.

Elles donnent aussi le moyen de corriger l'erreur que l'on commet dans la mesure du refroidissement, quand on remplace, comme on est bien obligé de le faire, l'intégrale $\int v dt$ par la même; en même temps, elles dispensent de prendre, à chaque instant, c'est-à-dire d'observer à chaque

instant le thermomètre. Par exemple, supposons que dans une expérience sur le refroidissement, il faille calculer la perte de chaleur sans connaître l'équivalent du calorimètre. Il suffira d'observer le thermomètre à chaque division, ou même seulement de deux en deux, tant que l'excès surpassera 6 degrés : cela donne 3 ou 4 minutes pour les intervalles Δt . Lorsque ensuite avec la Table du refroidissement on aura calculé $\sum v \Delta t$, on retranchera $\frac{1}{100}$ de cette somme si l'excès θ est resté au-dessus de 6 degrés ; et s'il est moindre, on fera des corrections analogues conformément aux données précitées. Ici les corrections seront soustractives, par la raison qu'entre deux observations, l'excès va en diminuant, tandis que la Table le suppose constant.

Quand le refroidissement est très-rapide, comme cela arrive au commencement des expériences où l'on introduit un corps froid dans le calorimètre, on note le temps de cinq en cinq divisions, ou même seulement de dix en dix ; on prend les excès moyens, et c'est par les pertes relatives à ces excès moyens qu'on multiplie les temps écoulés. Cela est fondé sur ce que la courbe des excès de température est sensiblement une ligne droite entre deux ordonnées voisines, c'est-à-dire pour de petites valeurs de Δt .

En résumé, on voit comment, avec la Table du refroidissement, on pourra, en général, mesurer la perte du calorimètre ; mais, dans chaque disposition particulière, c'est-à-dire quand on fera varier la hauteur du liquide, sa nature, le volume des corps plongés, etc., il sera nécessaire de faire une Table spéciale, ou du moins de prolonger les expériences après que l'équilibre de température est établi, afin de mesurer directement les pertes, et de voir quelle correction l'on doit faire à la Table, pour le cas particulier où l'on se trouve.

Je n'ai considéré que le cas du refroidissement ; celui du réchauffement se traite d'une manière analogue : c'est, en général, sous la réserve d'une correction qu'on peut ap-

plier au cas du réchauffement une Table qui a été construite pour le refroidissement. Il est clair, d'ailleurs, que les corrections pour passer de la somme à l'intégrale sont additives.

Chaleur spécifique de la glace.

J'ai mesuré la chaleur spécifique de la glace par trois procédés :

1°. Par le refroidissement, que la glace à 20 degrés environ au-dessous de zéro occasionne dans un liquide où elle se réchauffe sans se fondre ;

2°. Par le poids de la glace qu'elle produit dans de l'eau à zéro ;

3°. Par le refroidissement qu'elle occasionne dans une masse d'eau capable de la fondre après l'avoir échauffée.

PREMIER PROCÉDÉ. — *Simple réchauffement.*

Ce procédé, qui est le plus direct, exige des circonstances particulières : il faut que la température ambiante dépasse peu 0 degré, afin que le calorimètre, qui va se trouver au-dessous de cette température, reçoive peu de chaleur pendant l'expérience ; il faut surtout un air assez sec, pour qu'en se refroidissant de quelques degrés, le calorimètre ne se couvre pas de rosée.

Soient

M l'équivalent du calorimètre complet ;

T et T' ses températures initiale et finale ;

m le poids de la glace ;

c sa chaleur spécifique ;

t et t' ses températures initiale et finale ;

μ l'équivalent du vase qui contient la glace ;

a la chaleur reçue pendant l'expérience.

La chaleur reçue par la glace et par le vase qui la contient égale celle qui manque au calorimètre, plus celle venue hors. On a donc

$$(\mu + m)(t' - t) = M(T - T') + a,$$

d'où

$$c = \frac{M(T - T') + a}{m(t' - t)} - \frac{\mu}{m}.$$

En parlant du calorimètre, j'ai dit comment se déterminaient T , T' , a et $M = PC + v$.

Pour avoir un poids m bien connu de glace, je fais geler de l'eau distillée dans une bouteille cylindrique en cuivre gratté, *fig. 4*, qui contient plus de 130 grammes de glace, quoique son équivalent ne soit guère que de 2 grammes d'eau. Dans l'axe du cylindre de glace, se trouve pris un thermomètre à long réservoir, dont l'équivalent, pour la partie plongée, est compris dans μ . On faisait geler l'eau avec des précautions convenables, et l'on s'assurait que le zéro du thermomètre n'avait pas varié par quelque compression.

La bouteille est contenue dans un étui en cuivre gratté qu'on ferme par un bouchon, à travers lequel passe le thermomètre, *fig. 5*.

Cet étui, supporté par trois pieds très-minces, est établi dans un appareil réfrigérant, *fig. 6*, formé de trois vases de fer-blanc contenus les uns dans les autres. Le vase intérieur contient le mélange réfrigérant où l'on enterre l'étui et la bouteille; le vase moyen forme un coussin d'air isolant; le vase extérieur contient de la glace, si la température ambiante est élevée. Le tout est fermé par un couvercle à double fond qui s'engage dans le vase intérieur, et qu'on remplit également du mélange réfrigérant. Ce couvercle est traversé par trois tubulures: une pour le thermomètre de la glace, une pour le thermomètre du mélange, la troisième pour un agitateur.

Le mélange que j'emploie le plus ordinairement est celui de sel marin et de glace pilée. En opérant sur environ 2 kilogrammes dans l'appareil ci-dessus avec de la glace et du sel *bien secs*, on a une température fixe de $-21^{\circ},3$ pendant trois ou quatre heures, même quand la tempé-

rature ambiante est à quelques degrés au-dessus de zéro. Cette température de $-21^{\circ},3$ est la plus basse qu'on puisse obtenir avec ce mélange; je me suis assuré, en effet, que c'était le point de fusion et de congélation de l'eau saturée de chlorure sodique.

Au bout d'environ deux heures, il n'y a plus que $\frac{2}{10}$ ou $\frac{3}{10}$ de degré de différence entre les indications τ et τ' des thermomètres de la glace et du mélange. Je prends alors

$$t = \tau - 0,6 (\tau - \tau')$$

pour la température moyenne de la glace: cela est fondé sur ce que la variation de température étant à peu près proportionnelle à la distance à l'axe, la température moyenne du cylindre doit être celle qui a lieu aux $\frac{7}{10}$ du rayon à partir de l'axe, ou seulement aux $\frac{6}{10}$, à cause de la double enveloppe formée par la bouteille et l'étui.

Lorsque, par des expériences préalables, on connaît la marche comparative des thermomètres dans la glace et dans le mélange, on peut très-bien supprimer celui de la glace, ce qui simplifie la valeur de μ .

Quant à la température finale t' de la glace dans le calorimètre, elle est déterminée par le même procédé, mais avec le coefficient 0,7, parce qu'alors il n'y pas d'étui; d'ailleurs, dans ce cas, la différence entre le thermomètre de la glace et celui du bain ne va pas à $\frac{1}{10}$ de degré.

La chaleur reçue par la bouteille pendant la manœuvre de l'immersion, qui dure au plus trois secondes, peut s'évaluer à 6 calories. En effet, la surface de la bouteille étant les 0,26 de celle du calorimètre, la bouteille recevra à peu près les 0,013 de ce que le calorimètre reçoit en une minute: ce qui fait $1^{\text{cal}},4$, la différence de température étant ici de 20 degrés. Par expérience, j'ai trouvé que la bouteille condensait environ 1 milligramme de vapeur d'eau par sec qui donne $1^{\text{cal}},6$, en tout 3 calories; mais je

doublerai ce nombre à cause du mouvement. D'après le poids de la glace, l'élévation de température, due à ces 6 calories, est au plus de $\frac{1}{10}$ de degré, ce qui augmenterait de $\frac{1}{2}$ centième la valeur de c ; mais nous ne ferons cette correction que sur la moyenne.

Voici maintenant le tableau de cinq expériences qui ont été faites, les deux premières avec de l'essence de térébenthine rectifiée, les trois autres avec de l'eau assez salée pour ne pas geler à la température finale. On verra plus loin comment les chaleurs spécifiques de ces deux liquides ont été déterminées.

Chaleur spécifique de la glace par réchauffement dans l'essence de térébenthine et dans l'eau salée.

numéro de l'expérience.	I.	II.	III.	IV.	V.
P	91 ^{gr} ,5	92 ^{gr} ,3	1112,6	1114,2	1120,9
C.....	0 ^{cal} ,416	0,416	0,950	0,950	0,950
ν	16 ^{gr} ,7	16,7	16,7	16,7	16,7
T.....	2 ^o ,623	2,377	0,175	— 0,081	0,728
T'.....	— 0 ^o ,721	— 0,967	— 1,213	— 1,377	— 0,623
a	98 ^{cal} ,5	86,6	— 55	6	6
m	133 ^{gr} ,5	133,5	133,6	133,6	133,5
t	— 20 ^o ,8	— 21,2	— 21,1	— 21,2	— 21,25
t'	— 0 ^o ,8	— 1,1	— 1,3	— 1,4	— 0,65
μ	4 ^{gr} ,6	4,6	4,6	4,6	4,6
c	0 ^{cal} ,499	0,495	0,508	0,495	0,499
Durée.....	9 ^m ,8	10,4	12,5	22,8	22,7
Températ. ambiante.	1 ^o ,8	1,1	— 2,2	— 1,2	— 0,4

Ces expériences donnent, en moyenne, 0,4992 pour la chaleur spécifique de la glace entre — 1 degré et — 21 degrés. Il y a $\frac{1}{2}$ centième de cette valeur à ajouter pour tenir compte de la chaleur reçue pendant la manœuvre de l'immersion; cela donne

$$c = 0,5017.$$

L'eau salée contenait 67^{gr},5 de chlorure sodique contre

1000 grammes d'eau. J'ai trouvé son point de congélation à $-3^{\circ},7$; elle descendait beaucoup plus bas par surfusion, mais elle remontait à ce point lorsqu'on déterminait la congélation en agitant le thermomètre. Sa chaleur spécifique a été mesurée entre $+2$ degrés et -2 degrés, en introduisant dans le calorimètre qui la contenait une bouteille de cuivre gratté pleine d'eau pure, à une température connue.

La chaleur reçue par l'eau salée et par le calorimètre égale la chaleur donnée par l'eau et par la bouteille, plus la chaleur venue du dehors. On a donc

$$(PC + \nu)(T' - T) = (m + \mu)(t - t') + a,$$

d'où

$$C = \frac{(m + \mu)(t - t') + a}{P(T' - T)} - \frac{\nu}{P}.$$

La chaleur spécifique de l'essence de térébenthine a été déterminée par le même procédé. Voici le tableau de deux expériences sur chacun de ces liquides :

Chaleur spécifique dans le voisinage de 0 degré.

ESSENCE de térébenthine rectifiée.		DONNÉES ET RÉSULTAT de l'expérience.	EAU : 100. CHLORURE SODIQUE : 6,75.	
I.	II.		I.	II.
145,4	145,3	m	146,05	147
4	4	μ	4	4
21,17	21,2	t	20,8	21,7
5,49	4,5	t'	0,4	2,6
— 223,3	— 172,5	a	— 101	— 137
928,6	937,2	P	1093,9	1120,5
0,063	— 1,312	T	0,381	2,380
5,345	4,361	T'	— 2,422	— 0,172
16,7	16,7	ν	16,7	16,7
0,4143	0,4178	C	0,9498	0,9458
40 ^m	42 ^m	Durée.	21 ^m	16 ^m ,9
3,6	3,1	Température ambiante.	— 1,7	— 0,15

D'après ces résultats, j'adopte $C = 0,416$ pour la chaleur spécifique de térébenthine vers 2 degrés.

Quant à l'eau salée, la moyenne des deux expériences est 0,9478. Or la chaleur spécifique moyenne du sel et de l'eau est, d'après la détermination de M. Regnault, pour le chlorure sodique :

$$\frac{mc + m'c'}{m + m'} = \frac{100 + 6,75 \times 0,214}{106,75} = 0,950;$$

elle est donc sensiblement identique avec celle que donne l'expérience. D'après cela, j'ai adopté $C = 0,950$.

DEUXIÈME PROCÉDÉ. — *Réchauffement par congélation de l'eau.*

Ce procédé, employé d'abord par Clément et Désormes, consiste à plonger dans de l'eau à zéro la glace préalablement refroidie ; on déduit la chaleur spécifique du poids de la glace formée.

Soient

M le poids de la glace employée ;

t sa température initiale ;

T sa température finale ;

c sa chaleur spécifique ;

μ l'équivalent du vase qui la contient ;

m le poids de la glace formée.

La chaleur reçue par la glace et par le vase qui la contient égale la chaleur latente de la glace formée. On a donc

$$(Mc + \mu)(T - t) = 79,25m,$$

d'où

$$c = \frac{79,25m}{M(T - t)} - \frac{\mu}{M}.$$

J'opérais, comme précédemment, avec un cylindre de glace dans une enveloppe très-mince de laiton ; M , T , t et μ se déterminaient comme je l'ai dit. Quant à m , on le concluait de l'augmentation de poids de la bouteille, soit en égouttant, soit même en essuyant. L'eau à zéro était dans le vase moyen de l'appareil réfrigérant, dont on avait sup-

primé le vase intérieur; l'enveloppe extérieure et le couvercle renfermaient de la glace pilée, de sorte que l'enceinte à zéro était complète, sauf des tubulures étroites pour donner passage à des thermomètres et à un fil qui portait la bouteille suspendue au milieu de la masse d'eau.

Après différentes tentatives pour modifier ce procédé, j'ai reconnu qu'il était essentiellement vicieux; la série suivante d'expériences le montre bien :

NUMÉRO de l'expérience	M.	m.	t.	T.	μ .	c.	DURÉE.
1	80	18,2	— 26,4	— 0,2	7	0,6	12'
2	129	35	— 34	"	4,5	0,6	26'
3	135	29	— 25	"	3,5	0,658	38'
4	137,4	56,9	— 32,4	"	4	0,984	4 ^b
5	141,3	66,7	— 20,2	"	2,1	1,842	26 ^b

On voit que la valeur de c est d'autant plus considérable qu'on a prolongé plus longtemps l'immersion, et l'on est obligé de reconnaître qu'*il se forme indéfiniment de la glace*. Il paraît que la chaleur dégagée par cette formation passe, au moyen de l'eau, à la glace fondante qui constitue l'enceinte. Je me suis, du reste, assuré que l'augmentation de poids ne provenait pas d'une simple imbibition de la glace qui couvrait la bouteille; cette glace demande à peu près 79 calories pour se fondre.

M. Regnault, à qui je parlais de cette formation indéfinie de glace, m'a dit qu'on devait naturellement rapprocher ce phénomène de ce qui se passe dans une dissolution saline saturée, où l'on voit les gros cristaux s'accroître aux dépens des petits.

Clément et Désormes prolongeaient l'immersion pendant deux heures. Leurs expériences donnent $c = 0,78$, résultat beaucoup trop fort.

TROISIÈME PROCÉDÉ. — *Réchauffement et fusion.*

Dans ce procédé, la glace, préalablement refroidie, est mise en rapport avec une masse d'eau capable non-seulement de la réchauffer, mais encore de la fondre.

En conservant les mêmes notations que dans le premier procédé, et en désignant par $l = 79,25$ la chaleur nécessaire à la fusion de la glace, nous aurons

$$-mct + ml + mt' + \mu(t' - t) = M(T - T') + a,$$

d'où

$$c = \frac{M(T - T') + a - \mu(t' - t) - m(t + t')}{-mt}.$$

Les expériences ont été conduites comme par le premier procédé; seulement, le calorimètre contenait de l'eau pure.

Chaleur spécifique de la glace par échauffement et fusion.

numéro de l'expérience.	I.	II.	III.	IV.	V.
M	1000	983,3	1083,3	1083,3	966
T.....	20,756	21,786	20,524	18,130	15,39
T'.....	6,859	7,309	12,933	5,857	2,30
μ	— 360	— 623	— 921,6	28,4	— 36,6
m.....	139,54	140	70,3	140,3	137
t.....	— 21,08	— 19,7	— 19,8	— 19,7	— 20
t'.....	6,75	7,3	13	5,8	2,30
μ	2	1,9	1,8	1,9	2,7
c	0,503	0,523	0,497	0,486	0,502
Durée.....	63 ^m	78 ^m	26 ^m	55 ^m	4 ^m ,5
Températ. amb.	7°,3	7°,3	8°	7°,8	5°,6

La dernière expérience a été faite avec de la neige, dans une corbeille métallique, qui a servi d'agitateur. La température de la neige, dans l'appareil réfrigérant, était donnée par deux thermomètres, l'un au centre de la masse, l'autre près de la surface; la différence, au moment de plonger, était de 0°,4 : on a pris la moyenne. Dans les

autres expériences, la température initiale de la glace était conclue de celle du mélange réfrigérant, par la règle indiquée pour le premier procédé. Quant à la température finale, elle était donnée par un thermomètre qu'on introduisait dans la bouteille, seulement à la fin de l'expérience, quand l'équilibre de température était à peu près établi.

La moyenne des cinq expériences est 0,5022 ; soit 0,5057 en tenant compte, comme je l'ai dit, de la chaleur reçue pendant l'immersion. Le premier procédé a donné 0,5017 ; je prendrai $C = 0,504$ pour la moyenne des deux procédés.

La chaleur latente de fusion d'une même substance n'est pas constante.

Nous voici maintenant en état de déterminer la constante n dans la formule

$$(n + t)\delta = l,$$

que nous nous proposons de vérifier. La chaleur spécifique de l'eau liquide est $C = 1$. Nous venons de trouver pour la glace $c = 0,504$, d'où $\delta = C - c = 0,496$, et, par suite, $n = 159,8$, puisqu'ici $t = 0$; la formule devient donc

$$(160 + t)\delta = l.$$

Avant de voir si cette formule donne la chaleur latente des substances autres que l'eau, nous montrerons que la chaleur latente de l'eau est variable, et que cette chaleur variable est donnée par la formule ci-dessus.

Il résulte des expériences de MM. de la Provostaye et Desains, et des principes connus sur la chaleur latente, que 1 kilogramme d'eau à zéro dégage 79^{cal},25 en se solidifiant. Je dis maintenant que si la solidification se fait à une température plus basse, la chaleur dégagée sera plus petite. En effet, considérons 1 kilogramme de glace à — 1[°] il faut, pour l'élever à zéro, lui donner 5 calories — 1[°] chaleur spécifique de la glace est sensi-

blement 0,5. Ensuite, pour le fondre, il faut $79^{\text{cal}},2$; en tout $84^{\text{cal}},2$. Ramenons maintenant cette masse d'eau à son état primitif de glace à -10 degrés; il faudra, pour cela, quelque marche que l'on suive, lui enlever précisément ces $84^{\text{cal}},2$. Or, si nous refroidissons cette eau avec des précautions convenables, elle va descendre à -10 degrés, tout en restant liquide, et, pendant cet abaissement, elle va perdre 10 calories; donc, par le fait de la solidification, elle n'en pourra plus perdre que 74,2: telle est la chaleur latente de l'eau liquide à -10 degrés, quantité fort différente de 79,2, chaleur latente à zéro.

En général, δ étant la différence entre la chaleur spécifique de l'eau et celle de la glace, la chaleur latente de l'eau liquide à t° au-dessous de zéro sera donnée par la formule

$$79,25 - t\delta = l,$$

qui rentre dans la formule générale, comme on le voit en écrivant

$$\left(\frac{79,25}{\delta} + t \right) \delta = l,$$

car t prend le signe que la question comporte.

On entrevoit ici un sens physique à la constante n ; mais, pour le moment, nous dirons seulement que la formule donne la chaleur latente variable de l'eau pour les différentes températures où la solidification peut s'effectuer.

J'ai admis implicitement, dans tout ceci, que l'eau, en conservant l'état liquide, conservait aussi sa chaleur spécifique, ou que, du moins, elle ne prenait pas celle de la glace; un pareil changement de chaleur spécifique, sans changement d'état, serait, en effet, contraire à toutes les analogies. Cependant M. Pouillet m'ayant engagé à ne pas laisser de doutes sur ce point, je l'ai vérifié par les expériences suivantes.

Ayant rempli d'eau distillée une ampoule de verre à long col, qui peut en contenir 30 ou 40 grammes, je fixe un

thermomètre au centre de l'ampoule; et après avoir fait bouillir, pour chasser l'air, j'ajoute une couche d'huile de lin, puis j'établis le tout dans l'appareil réfrigérant dont le vase intérieur est vide, le mélange étant placé dans le vase moyen. De cette manière, l'eau se trouve suspendue au milieu d'un espace dont la température est au-dessous de zéro, et où elle se refroidit lentement. On peut rendre le refroidissement encore plus lent, en ajoutant une enveloppe à l'ampoule, ou bien en ne mettant pas de couvercle. Quand le thermomètre n'indique plus que quelques degrés au-dessus de zéro, je suis la marche du refroidissement avec une lunette et un chronographe. Voici cette marche pour deux expériences. Les temps marqués sont ceux que le thermomètre a mis pour descendre d'une division; le zéro de ce thermomètre est à 204,5; une division vaut $0^{\circ},407$.

THERMOM. N° 23.	I	II.	THERMOM. N° 23.	I.	II.
210	28"	70"	200	42"	92"
209	33	70	199	42	91
208	33	71	198	42	92
207	35	74	197	47	100
206	36	76	196	45	96
205	35	74	195	54	101
204	38	77	194	"	103
203	39	81	193	"	109
202	39	82	192	"	"
201	41	83			

Dans ces deux expériences, on ne voit absolument rien de particulier lors du passage par le zéro; il est clair que si la chaleur spécifique de l'eau devenait alors égale à celle de la glace, il y aurait une accélération dans le refroidissement, et c'est ce qui n'arrive pas.

Dans l'expérience I, la congélation a eu lieu entre 195 et 194, correspond à -4 degrés environ; dans l'expérience II, l'ajout d'une enveloppe pour ralentir le refroidissement

dissement ; le thermomètre, arrivé à 191,5, est descendu brusquement de 0°,3, puis est remonté en un instant à 204,5 : le point le plus bas a donc été — 5°,4. Par un refroidissement plus lent, j'ai été à — 7°,2 ; les expériences de M. Despretz ont montré que l'on pouvait descendre beaucoup plus bas : ici l'eau était mal purgée d'air.

Le point important, c'est que la marche du refroidissement n'éprouvant aucun changement lors du passage par le zéro, on a le droit de conclure, à moins de se jeter dans des suppositions invraisemblables, que la chaleur spécifique n'en éprouve pas non plus.

Cette conclusion est confirmée par la mesure, prise précédemment, de la chaleur spécifique de l'eau salée ; nous la trouvons de 0,950 entre 0 et — 2 degrés, puis de 0,946 entre 0 et 2 degrés, c'est-à-dire sensiblement la même au-dessus et au-dessous de zéro. Or, comme cette chaleur spécifique est précisément celle de l'eau et du sel considérés isolément, on reconnaît que l'eau, en conservant l'état liquide au-dessous de zéro, conserve aussi sa chaleur spécifique.

Sans examiner maintenant jusqu'où s'étend cette constance dans la chaleur spécifique, nous pouvons affirmer que la chaleur latente de fusion, dont l'invariabilité n'avait pas été jusqu'ici mise en question, est une chose variable pour le même corps, suivant la température où le changement d'état s'effectue. En désignant par l cette quantité variable, par δ la différence des chaleurs spécifiques à l'état solide et à l'état liquide, par t la température où le corps était descendu, quand la solidification commence, on a, du moins pour l'eau,

$$(160 + t) \delta = l.$$

Chaleur spécifique du phosphore à l'état solide.

M. Regnault a trouvé 0,1887 pour la chaleur spécifique du phosphore entre 10 et 30 degrés; mais, comme le phosphore est alors assez mou, j'ai pris sa chaleur spécifique plus loin du point de fusion, entre 10 et 20 degrés, et je l'ai trouvée sensiblement moindre.

J'ai employé le procédé du simple réchauffement comme pour la glace; seulement, pour que l'équilibre de température s'établît plus rapidement, le phosphore, au lieu d'être dans une bouteille, comme la glace, était dans cinq tubes en cuivre gratté très-mince. Il avait été essuyé et séché dans le vide, puis immédiatement renfermé dans les tubes qu'on a couverts par un bouchon enduit de cire à cacheter. Les tubes ont été maintenus quelques minutes dans de l'eau à 50 degrés pour fondre le phosphore, qui alors a rempli les deux tiers de la hauteur. Pendant la fusion, il ne s'est formé qu'une très-petite quantité de phosphure de cuivre; la différence qui en peut résulter pour la chaleur spécifique est certainement négligeable, surtout quand on observe que la chaleur spécifique des composés est, en général, très-peu différente de celle des composants :

Poids des cinq tubes avec phosphore...	213,67 ^{gr}
Tubes avec bouchons.....	53,13
Différence	<u>160,54</u>

On a donc, pour le poids du phosphore, $m = 160,6$, en tenant compte de la perte de poids dans l'air. L'équivalent des tubes est $52^{\text{gr}} \times 0,094 = 4,89 = \mu$, en négligeant les bouchons qui étaient hors du calorimètre avec une petite partie des tubes.

Les tubes liés en faisceau par un fil ont été enfermés dans l'étui, et le tout, à dix heures, a été mis dans l'appareil réfrigérant. Voici les indications de deux thermomètres placés, l'un au milieu du mélange, l'autre au milieu des tubes :

HEURE.	THERMOMÈTRE dans le mélange.	THERMOMÈTRE dans l'étui.
^h ^m 10.00 du matin.....	— 21, ⁰ 3	
12.30 du matin.... ..	— 21,3	— 21, ⁰ 04
1. 5 du soir... ..	— 21,12	— 21,16
2. 5 du soir.....	— 21,12	— 21,20

L'immersion s'étant faite à 2^h 6^m 30^s, je prendrai — 21⁰,2 pour la température initiale t du phosphore ; et d'après le petit calcul fait pour la glace, en considérant qu'ici la surface est plus grande, j'admettrai 10 calories pour la chaleur reçue pendant la manœuvre de l'immersion.

De cette manière, en conservant les mêmes notations que pour la glace, on a

$$c = \frac{M(T - T') + a + 10}{m(t' - t)} - \frac{\mu}{m};$$

car la chaleur $mc(t' - t)$ que reçoit le phosphore, plus celle $\mu(t' - t)$ que reçoivent les tubes, égale celle $M(T - T')$ que donne le calorimètre, plus celle a qui vient du dehors, plus les 10 calories reçues pendant l'immersion.

Ici on employait l'eau pure dans le calorimètre, puisqu'on pouvait impunément opérer au-dessus de zéro.

En prolongeant les expériences dix à quinze minutes, l'agitateur fonctionnant toujours, on peut certainement admettre que la différence entre la température du calorimètre et du phosphore ne dépasse pas $\frac{1}{10}$ ou $\frac{2}{10}$ de degré.

Voici les résultats de deux expériences. Dans la seconde, le phosphore étant resté trois heures dans l'étui, et le mélange réfrigérant s'étant comporté comme pour la première expérience, j'ai pris — 21⁰,1 pour la valeur de t .

Pour les deux expériences, on a

$$M = 1\,000, \quad m = 160,6, \quad \mu = 4,89.$$

Chaleur spécifique du phosphore entre — 21° et 7°.

	I.	II.
T	7°,941	7°,547
T'	7°,005	6°,629
a	3,2	— 5,4
t	— 21°,2	— 21°,1
t'	6°,9	6°,5
c	0,1799	0,1777
Durée	15 ^m ,5	10 ^m
Température ambiante ..	7°,4	6°,5

La moyenne des deux expériences est 0,1788.

Point de fusion du phosphore. — Chaleur spécifique à l'état liquide.

On donne dans les Tables 43 degrés pour le point de fusion du phosphore; j'ai trouvé constamment 44,2. Il est à noter que le phosphore éprouve très-facilement la surfusion; ainsi, sans beaucoup de précaution, quand il est fondu sous l'eau, il descend à 30 degrés, en conservant l'état liquide.

Pour avoir la chaleur spécifique à l'état liquide, il y a deux expériences à faire :

Soit d'abord A la chaleur que l'unité de poids abandonne en se refroidissant, depuis une température t , peu supérieure à 44°,2, jusqu'à une température t' voisine de zéro ;

Soient ensuite A_1 , t_1 , t'_1 les quantités analogues dans la seconde expérience, en supposant seulement que t_1 est notablement supérieur à 44°,2 : il est clair qu'en désignant par c la chaleur spécifique dans le voisinage de zéro, et par C la chaleur spécifique à l'état liquide; on a

$$C = \frac{A_1 - [A + c(t' - t'_1)]}{t_1 - t}.$$

On doit à M. Regnault deux déterminations de A_1 (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, tome LXXIII, page 56). Il trouve que le phosphore abandonne 22^{cal},6695

en descendant de $98^{\circ},42$ à $8^{\circ},64$, et $21^{\text{cal}},8322$ de $97^{\circ},85$ à $10^{\circ},64$. Pour ramener ces deux déterminations aux mêmes températures, j'adopterai $0,21$ et $0,18$ pour les chaleurs spécifiques vers 100 degrés et vers 10 degrés; j'ajouterai à la seconde détermination $0,57 \times 0,21 + 2 \times 0,18 = 0,4797$, ce qui donne $22,3119$; et j'aurai en moyenne $A_1 = 22^{\text{cal}},4907$ entre $t_1 = 98^{\circ},42$ et $t'_1 = 8^{\circ},64$.

J'ai fait deux expériences pour mesurer A , c'est-à-dire la chaleur abandonnée par le phosphore depuis une température t , peu supérieure à son point de fusion, jusqu'à une température t' voisine de zéro.

Environ 250 grammes de phosphore ont été fondus dans une bouteille cylindrique en cuivre gratté, comme celle employée pour la glace; un thermomètre était fixé dans l'axe du cylindre, au moyen d'un petit bouchon enduit de cire à cacheter fermant exactement le col de la bouteille. En mettant de l'eau chaude dans le vase intérieur de l'appareil réfrigérant, on a un bain qu'il est facile d'entretenir à une température à très-peu près fixe, au moyen d'une lampe à tringle dont on fait varier la flamme et la distance. C'est dans ce bain, à 46 degrés environ, qu'on a établi la bouteille renfermée dans l'étui, après avoir eu soin de faire fondre le phosphore dans un bain un peu plus chaud. La première expérience ayant fait connaître la marche du thermomètre dans le phosphore, on l'a supprimé pour la seconde, ce qui a simplifié la valeur de μ .

Soient

- M** l'équivalent du calorimètre complet ;
- T, T'** sa température initiale et finale ;
- α** la chaleur qu'il reçoit pendant l'expérience ;
- m** le poids du phosphore ;
- t, t'** sa température initiale et finale ;
- A** la chaleur abandonnée par l'unité de poids entre t et t' ;
- μ** l'équivalent de la bouteille et du thermomètre ;
- α** la chaleur qu'elle perd lors de l'immersion ;

il est clair que *la chaleur cédée par le phosphore et par la bouteille, plus celle venue du dehors, égale la chaleur reçue par le calorimètre, plus celle perdue hors de l'immersion :*

$$mA + \mu(t - t') + a = M(T' - T) + \alpha,$$

d'où

$$A = \frac{M(T' - T) + \alpha - a - \mu(t - t')}{m}.$$

Pour calculer α , je remarque que la bouteille étant en laiton, comme le calorimètre, et ayant une forme semblable, sa perte, pour un même excès et pour un temps très-court, doit être à peu près dans le rapport 0,26 des surfaces. Or, pour un excès de 40 degrés, ce qui est le cas actuel, le calorimètre perdrait environ 250 calories par minute; d'où il suit que la bouteille doit perdre à peu près 3^{cal},25 en trois secondes, temps de l'immersion. Ce calcul la suppose immobile comme le calorimètre; mais, à cause du mouvement, j'admettrai $\alpha = 6$. Le point important dans tout ceci, c'est que α est une quantité très-petite, et qu'une erreur sur cette quantité serait sans importance.

Chaleur abandonnée par le phosphore entre t et t' degrés.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	I.	II.	II bis.
M.....	1000	1000	1000
T.....	10,410	9,128	9,128
T'	12,661	11,972	11,742
a....	— 483	— 272,8	— 507,5
m.....	236	247,4	247,4
t.....	46,5	51	51
t'.....	12,8	12,1	11,9
μ	4,2	2	2
α	6	6	6
A.....	11,0106	12,2716	12,3282
Durée.....	44 ^m ,3	49 ^m ,5	89 ^m
Tem ^r ambiante....	10°	10°,4	10°,4

La seconde expérience a été prolongée jusqu'à 89 minutes pour contrôler la valeur de a , c'est-à-dire la mesure du refroidissement, qui a été ainsi reconnu d'une exactitude très-satisfaisante. En effet, de 49^m,5 à 89 minutes, le calorimètre a baissé exactement de deux divisions, qui valent $0^{\circ},2304$; donc il a perdu $230^{\text{cal}},4$, plus ce qu'a perdu le phosphore. Or, en admettant que le phosphore ait baissé de $0^{\circ},2$, et que sa chaleur spécifique vers 12 degrés soit 0,18, on trouve qu'il a perdu 9 calories. La perte totale est donc de 239,4; la Table donnant 234,7, la différence n'est que de 2 pour 100, et il est fort possible que le phosphore n'ait pas baissé de $0^{\circ},2$, car étant solide et au centre de la masse d'eau, il doit baisser moins vite qu'elle.

En prenant $c = 0,18$ entre 8 et 12 degrés, les deux valeurs de A , combinées avec la moyenne des deux valeurs de A_1 trouvées par M. Regnault, donnent $C = 0,2068$ et $C = 0,2022$, dont la moyenne est $C = 0,2045$.

Chaleur nécessaire à la fusion du phosphore.

En représentant toujours par A la chaleur que l'unité de poids abandonne depuis la température t , un peu supérieure au point τ de fusion, jusqu'à la température t' voisine de zéro; par C et c les chaleurs spécifiques à l'état liquide et à l'état solide; enfin, par l la chaleur latente, on a

$$l = A - C(t - \tau) - c(\tau - t').$$

Nous venons de trouver $C = 0,2045$; quant à c , nous avons trouvé 0,1788 entre -21 et 7 degrés, c'est-à-dire quand le phosphore est assez éloigné de son point de fusion pour pouvoir être considéré comme vraiment solide. La valeur trouvée entre 10 et 30 degrés doit, comme M. Regnault le remarque, renfermer déjà une partie de la chaleur de fusion : nous adopterons donc ici $c = 0,1788$, et nous aurons, pour les deux valeurs de A , $l = 4,926$ et $l = 5,142$, dont la moyenne est $l = 5,034$.

La formule

$$(160 + t) \delta = l,$$

que nous nous proposons de vérifier, donne $l = 5,243$; car $t = 44,2$ et $\delta = C - c = 0,0257$: la différence n'est que $\frac{1}{11}$ de la valeur en question.

Dans l'ignorance où l'on est sur les chaleurs latentes, l'expérience aurait pu donner pour l , 1, 2, 3, 10, 30, 50 calories, sans qu'on s'étonnât plus d'un nombre que d'un autre; car les chaleurs latentes ne se liant à rien, il y avait là cent nombres également probables. Maintenant voilà une formule donnant déjà la chaleur latente de l'eau, non-seulement à zéro, mais encore aux autres températures où la solidification peut commencer, et qui, au milieu de ces cent nombres, en choisit un qui diffère à peine du véritable. On conviendra qu'une pareille formule mérite qu'on en poursuive la vérification, et qu'il y a chance de trouver dans cette recherche une loi de la nature. Provisoirement, nous pouvons dire, au moins pour l'eau et le phosphore, substances cependant bien différentes, que la chaleur latente de fusion est égale à la différence des chaleurs spécifiques à l'état solide et à l'état liquide, prise autant de fois qu'il y a de degrés depuis le zéro ordinaire jusqu'à 160 degrés au-dessous.

Nous négligeons ici la petite différence entre la valeur 5 donnée par l'expérience et la valeur 5,2 donnée par la théorie : il est clair que si les différences n'étaient jamais plus considérables, fussent-elles réelles et non pas dues à des erreurs d'observation, la loi serait admise sans difficulté. La loi de Dulong et Petit sur la chaleur spécifique des atomes est toujours considérée comme une loi de la nature, malgré les écarts de cet ordre dont M. Regnault a prouvé la réalité et donné la mesure.

On pourrait objecter que la chaleur spécifique à l'état solide ayant été trouvée égale à 0,1788 entre -21 et 7 degrés, elle peut bien être moindre à -21 degrés et

au-dessous; ce qui augmenterait δ , lequel donne, pour l , une valeur déjà trop forte. A cela, je répondrai que la chaleur spécifique des solides décroît avec une extrême lenteur, une fois qu'on est à une certaine distance du point de fusion. Si donc la valeur de c , au moment où elle devient sensiblement fixe, est moindre que 0,1788, la différence doit être fort petite. Il y aurait, au contraire, bien plus de raisons pour admettre que la chaleur spécifique à l'état liquide immédiatement au-dessus du point de fusion (et c'est là qu'on doit la prendre pour la comparaison, comme on le verra par le sens physique de la formule), est plus petite que 0,2045, ce qui tend à diminuer δ et à rapprocher la valeur théorique 5,2 de la valeur 5 donnée par l'expérience. Mais, je le répète, des écarts même plus forts seraient ici sans importance; et, avant d'examiner s'ils sont réels ou dus à des erreurs d'observation, je chercherai si la loi continue à se vérifier pour d'autres substances.

Point de fusion du soufre. — Chaleur spécifique à l'état liquide.

On n'est pas d'accord sur la température de fusion du soufre; les nombres donnés dans les Tables varient de 108 à 114 degrés. En prenant, comme on doit le faire, pour point de fusion, la température où le soufre se fixe pendant qu'il se solidifie, j'ai reconnu que ce point variait suivant la manière dont on avait chauffé le soufre pour le fondre. Si l'on chauffe sans précaution, si la température dépasse 150 degrés, le point de fusion s'abaisse: on le trouve vers 112, 110 degrés; il n'est pas rigoureusement fixe: en même temps, bien qu'on n'ait pas chauffé jusqu'à épaissir le soufre et lui donner une couleur rouge ou brune, il cristallise mal et ne reprend pas immédiatement sa couleur jaune clair. On évite ces anomalies en chauffant le moins possible, tout juste autant qu'il le faut pour amener la fusion; alors, pendant la cristallisation, le thermomètre

se fixe à 115 degrés à très-peu près, toute correction faite pour la partie non plongée de la tige.

On sait que le soufre éprouve la surfusion d'une manière très-marquée; Faraday l'a vu liquide à la température ordinaire : j'ai eu occasion de faire aussi cette observation. Des gouttes de soufre restées sur un thermomètre revenu à 12 ou 15 degrés étaient encore liquides et transparentes au bout de plusieurs heures; en y plongeant la barbe d'une plume, on en déterminait la solidification : c'était du soufre qui n'avait pas été surchauffé.

J'ai mesuré la chaleur spécifique du soufre liquide entre 120 et 150 degrés, c'est-à-dire quand sa liquidité est parfaite. Le soufre, comme la glace, comme le phosphore, était contenu dans des bouteilles cylindriques en cuivre gratté. Ces bouteilles, munies d'un thermomètre et renfermées dans un étui, étaient chauffées dans des dissolutions bouillantes, soit de nitrate de soude, soit de chlorure de calcium. Ces dissolutions sont bien préférables au bain d'huile, à cause de leur ébullition, qui assure l'égalité de température. Quant à la constante de la température, point encore plus capital, elle est assurée pour le nitrate de soude, sans qu'on s'en occupe : une dissolution saturée de ce sel bout à 120 degrés; un peu de sel qui se précipite n'altère pas sensiblement cette température : d'ailleurs, de temps en temps on peut remplacer l'eau qui s'évapore. C'est ce qu'on est obligé de faire un peu plus fréquemment pour le chlorure de calcium qu'on veut entretenir, par exemple, à 150 degrés. Comme la dissolution qui bout à ce point n'est pas encore saturée, la température s'élève à mesure que l'eau s'évapore; mais en ajoutant quelques gouttes d'eau de temps en temps, et en réglant le feu, il est facile de restreindre les variations dans des limites fort étroites.

Le soufre, préalablement fondu avec la précaution de le chauffer le moins possible, était versé dans la bouteille, assez chaude pour qu'il ne s'y figeât pas. Il était ainsi, dès

l'abord, à une température très-voisine de celle du bain. Quand la différence se réduisait à quelques dixièmes de degré, le bain, entretenu en ébullition par une lampe à alcool, était apporté, avec la boîte qui le contenait, dans une pièce voisine où était établi le calorimètre, défendu par des écrans; l'immersion se faisait alors après avoir enlevé le thermomètre du soufre. Des expériences préalables où on l'avait laissé permettaient d'assigner la température, dans l'axe du cylindre, aux différentes époques du refroidissement; la température moyenne du soufre a été calculée comme il a été dit pour le phosphore et la glace. Afin de contrôler cette température, et en même temps la mesure du refroidissement, on a prolongé considérablement plusieurs expériences, et on les a calculées pour deux durées différentes, comme d'une heure et d'une heure et demie : les résultats ainsi obtenus se sont trouvés à très-peu près identiques.

La perte de chaleur pendant la manœuvre de l'immersion a été évaluée comme pour le phosphore; seulement l'excès de température étant ici trois ou quatre fois aussi grand, on a pris $\alpha = 15$ ou 20 calories, suivant que le soufre était à 120 ou à 150 degrés.

Les formules et les notations sont les mêmes que pour le phosphore.

Chaleur abandonnée par le soufre depuis 120 degrés et depuis 150 degrés (de t à t').

NUMÉRO de l'expér.	I.	I bis.	II.	III.	III bis.	IV.	IV bis.	V.	V bis.	VI.	VI bis.	VII.
.....	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
.....	16,791	16,791	16,692	19,077	19,077	17,610	17,610	9,978	9,978	9,896	9,896	11,052
.....	23,660	22,915	23,495	24,756	24,295	24,181	23,490	16,115	15,433	16,700	15,778	17,850
a	-1206,7	-2011,3	-1348,1	-1134	-1596	-1010,6	-1745,7	-1485,6	-2214,7	-3021,4	-3994,8	-2725,3
m	276	276	278	231,2	231,2	260,1	260,1	247,2	247,2	264	264	254,8
t	119,5	119,5	118,8	119,8	119,8	119,1	119,1	119,3	119,3	146,6	146,6	147,1
t'	24,1	23,2	24	25,2	24,5	24,6	23,8	16,6	15,6	17,2	16	18,3
μ	2,2	2,2	2,4	2	2	2	2	2,25	2,25	2,16	2,16	1,9
α	15	15	15	15	15	15	15	15	15	20	20	20
A.....	28,554	28,763	28,556	28,532	28,709	28,480	28,644	29,958	30,140	36,241	36,418	36,494
Durée.....	55 ^m	85 ^m ,5	50 ^m ,5	58 ^m ,5	82 ^m	50 ^m	82 ^m	54 ^m	86 ^m	85 ^m	119 ^m	82 ^m
Températ. ambiante.	18°	18°	17°,5	20°	20°	19°	19°	10°,3	10°,3	10°,1	10°,1	11°,5

Pour calculer la chaleur spécifique du soufre à l'état liquide, je considérerai d'abord les expériences V et V *bis*, puis VI et VI *bis*, qui ont été faites le même jour et dans des circonstances tout à fait comparables.

M. Regnault a trouvé 0,20259 pour la chaleur spécifique du soufre solide entre 13 degrés et 97 degrés; j'adopterai 0,2 dans le voisinage de 20 degrés, et, ramenant avec cette valeur les expériences à la température finale de 16 degrés dont elles s'écartent fort peu, j'aurai :

$$\begin{array}{l} \text{V} \dots\dots 30,0779 \\ \text{V bis} \dots 30,0596 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{V} \dots\dots 30,0779 \\ \text{V bis} \dots 30,0596 \end{array}} \right\} \text{Moyenne, } 30,0687 \text{ de } 119^{\circ},3 \text{ à } 16^{\circ};$$

$$\begin{array}{l} \text{VI} \dots\dots 36,4810 \\ \text{VI bis} \dots 36,4178 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{VI} \dots\dots 36,4810 \\ \text{VI bis} \dots 36,4178 \end{array}} \right\} \text{Moyenne, } 36,4494 \text{ de } 146^{\circ},7 \text{ à } 16^{\circ}.$$

De là on tire

$$C = 0,2337 \text{ entre } 146^{\circ},6 \text{ et } 119^{\circ},3.$$

On peut maintenant ramener les expériences du tableau entre les mêmes limites; la valeur qu'on vient de trouver pour C est d'une exactitude bien suffisante pour cette petite correction. On trouve ainsi, en moyenne :

$$\begin{array}{l} 36,5818^{\text{cal}} \text{ entre } 146^{\circ},6 \text{ et } 16^{\circ}, \\ 30,1768 \text{ entre } 119^{\circ},3 \text{ et } 16^{\circ}; \end{array}$$

ce qui donne

$$C = \frac{6,405^{\text{cal}}}{27^{\circ},3} = 0,2346.$$

Les expériences V et VI ayant été faites dans des circonstances comparables, ainsi que je l'ai dit, et la valeur 0,2337 qu'elles donnent pour C étant d'ailleurs très-peu différente de celle que nous venons de trouver, j'adopterai la moyenne $C = 0,234$.

Chaleur nécessaire à la fusion du soufre.

L'expérience donne, pour la chaleur latente du soufre,

$$l = A - C(t - \tau) - c(\tau - t').$$

Nous avons

$$\begin{array}{lll} A = 30,1768, & C = 0,234, & c = 0,2, \\ \tau = 115, & t = 119,3 & \text{et } t' = 16; \end{array}$$

il vient donc

$$l = 9,368.$$

Or la loi que nous voulons vérifier donne

$$l = (160 + t) \delta.$$

Ici t est le point de fusion τ , c'est 115 degrés ;

$$\delta = C - c = 0,034,$$

d'où

$$l = 9,350.$$

Ainsi l'expérience et la théorie donnent des résultats sensiblement identiques.

Un accord aussi parfait n'est guère admissible dans les questions de ce genre ; il serait même inutile pour vérifier la loi, et je doute qu'il existe réellement. Il est très-possible que, dans les basses températures, on ait $c < 0,2$; mais il est aussi possible que, près du point de fusion, l'on ait $C < 0,234$: et pour que l'accord subsiste, il n'est pas nécessaire que la différence sur C soit aussi grande que sur c . Par exemple, si c diminue de $\frac{1}{10}$, et C de $\frac{1}{20}$, l'accord est encore très-exact. Provisoirement, on peut conclure que le soufre offre une vérification très-remarquable de la loi.

Après avoir vérifié la loi pour des substances qui fondent à 0 degré, à 44 degrés, à 115 degrés, je sais maintenant prendre des corps qui fondent à une température plus élevée. Je choisirai d'abord les sels, parce que leur chaleur spécifique est considérable.

Le sel fondu dans une ampoule de verre, *fig. 7*, est chauffé dans l'étuve représentée *fig. 8*, puis descendu dans une espèce qui est à sec au milieu du calorimètre. Ce puits s

eux cylindres A et B, *fig. 9*, réunis par

un joint hydraulique au mercure. Dès que l'ampoule a été déposée au fond du puits, on descend un couvercle C qui ferme par le même joint hydraulique. Enlevant alors le cylindre supérieur, le puits se trouve transformé en une boîte entourée d'eau de toutes parts, et communiquant au dehors seulement avec le tube capillaire du couvercle.

Azotate de soude; son point de fusion; sa chaleur spécifique à l'état liquide; sa chaleur latente de fusion.

On ne donne point dans les Tables la température de fusion du nitrate de soude; j'ai trouvé $310^{\circ},5$ sur le thermomètre à air. Le thermomètre employé était à mercure; il participait à la température du sel jusqu'au zéro: le reste était à 18 degrés en moyenne. Or il marquait 298 degrés: la correction pour la partie non plongée est

$$\frac{298(298 - 18)}{6300 - 298} = 13^{\circ},9;$$

ce qui donne $311^{\circ},9$. Maintenant, d'après la Table de comparaison de M. Regnault, le thermomètre à mercure est alors en avance de $1^{\circ},4$ sur le thermomètre à air; on a donc $\tau = 310^{\circ},5$ sur ce thermomètre. Je suis tombé à très-peu près sur le même résultat avec d'autres thermomètres pour lesquels la correction de la tige était différente.

La surfusion de ce sel ne paraît pas très-marquée; j'ai vu le thermomètre descendre seulement de 3 degrés au-dessous du point où il se fixait ensuite pendant la solidification. Il est vrai que j'opérais sans prendre la précaution de ralentir le refroidissement.

J'ai déterminé la chaleur spécifique du nitrate de soude entre 430 et 320 degrés. Voici le tableau de quatre expériences. Les notations et les formules sont les mêmes que pour le phosphore; seulement ici $\alpha = 0$, à cause d'une compensation, ainsi que je l'ai dit. Quant à la température finale du sel, pour l'avoir très-approximativement, on a

prolongé les expériences environ deux heures, ou plutôt jusqu'à ce que le sel ne donnât plus sensiblement de chaleur au calorimètre; ce qu'on reconnaissait par la marche du refroidissement, qui finissait par devenir à très-peu près la même que quand la boîte était vide. On a admis qu'alors la température du sel n'était supérieure à celle du bain que de $\frac{1}{2}$ degré environ.

Les expériences de M. Regnault donnent $c = 0,27821$ pour la chaleur spécifique du nitrate de soude entre 0 et 100 degrés; on est alors assez loin du point de fusion pour que la chaleur spécifique puisse être regardée comme constante.

Chaleur abandonnée par le nitrate de soude depuis 320 et 430 degrés.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	I.	II.	III.	IV.
M.	1020	1020	1020	1020
T.	16,707	15,794	14,195	13,878
T'.	26,251	24,868	20,721	22,449
a.	—3359	—2050,6	—685,3	—1081,8
m.	86,63	59,21	46,36	49,65
t (mercure)	323	422	331	441,6
t (air)	321,2	412	329	430
t'.	26,5	25,5	21	23
μ.	1,07	0,65	1,09	0,85
A.	147,381	186,706	151,124	190,719
Durée.	2 ^h 8 ^m	1 ^h 52 ^m	2 ^h	1 ^h 36 ^m
Température ambiante	20°,2	20°	18°,5	19°

Les expériences I et II donnent $C = 0,4300$; III et IV donnent $C = 0,3975$: la moyenne est

$$C = 0,413.$$

Quant à la chaleur latente, on tire les deux valeurs 62,768 82, dont la moyenne est

$$l = 62,975.$$

Nous pouvons voir maintenant si la formule se vérifie. Nous avons

$$\delta = C - c = 0,13479, \quad t = 310,5;$$

la formule donne donc

$$l = (160 + t)\delta = 63,4.$$

Voilà encore une coïncidence bien remarquable; la différence n'est pas de $\frac{1}{2}$ calorie ou de $\frac{1}{120}$ de la quantité à mesurer. Et comme ici l et δ sont très-considérables, la vérification a une grande valeur; il faudrait exagérer les erreurs des expériences au delà de toute probabilité pour que la formule cessât d'assigner l avec une exactitude suffisante. D'ailleurs, on ne doit pas oublier que la loi en question ne peut être qu'une loi approximative.

Chaleur spécifique de l'azotate de potasse à l'état liquide; chaleur latente de fusion.

M. Regnault a donné $c = 0,23875$ pour la chaleur spécifique du nitrate de potasse entre 0 et 100 degrés.

J'ai trouvé $\tau = 342$ pour le point de fusion sur le thermomètre à mercure, ce qui répond à 339 degrés sur le thermomètre à air.

J'ai mesuré, par le même procédé que pour l'azotate de soude, la chaleur abandonnée par l'azotate de potasse liquide, à partir de deux températures, l'une voisine, l'autre assez éloignée du point de fusion. Je joins le tableau de trois expériences. La première a présenté plusieurs accidents : notamment le couvercle du calorimètre a été enlevé par les fils de l'agitateur; environ 2 grammes d'eau ont été répandus. La valeur de A est certainement trop petite; mais l'expérience est bonne, au moins pour assigner une limite. Quant aux deux autres, elles se sont faites sans accident et dans des circonstances bien comparables.

Chaleur abandonnée par l'azotate de potasse depuis 350 à 435 degrés.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	I.	II.	III.
M.....	1020	1020	1020
T.....	16,021	16,076	17,107
T'.....	22,563	24,062	23,831
a.....	— 1302	— 2829	— 1591
m.....	63,34	81,57	52,94
t (mercure).....	351	365	447,6
t (air).....	347,7	361	435
t'.....	23	25	24,5
μ.....	0,726	1,24	0,708
A.....	122,183	129,438	154,116
Durée.....	2 ^h 5 ^m	2 ^h 7 ^m	1 ^h 41 ^m
Température ambiante..	19°,9	19°,5	19°,9

La première expérience, combinée avec la troisième, donne $C = 0,3698$, valeur trop forte, et $l = 43,7906$, valeur trop faible, à cause des accidents cités qui ont réduit la valeur de A.

La seconde et la troisième donnent $C = 0,33186$ et $l = 47,371$, valeurs certainement plus exactes.

Avec cette dernière valeur de C, et celle de c trouvée par M. Regnault, la loi donne, pour la valeur théorique de l,

$$(160 + t)\delta = (160 + 339) \times (0,33186 - 0,23875) = 46,462;$$

la différence avec le nombre donné par l'expérience n'est pas $\frac{1}{50}$.

Résumé des déterminations précédentes. Loi qui règle la chaleur latente de fusion.

Rassemblons dans un tableau les résultats que nous venons de trouver:

DÉSIGNATION des substances.	POINT de fusion.	CHALEUR SPÉCIFIQUE à l'état		CHALEUR LATENTE	
		solide.	liquide.	trouvée.	calculée.
Eau.....	0°	0,504	1,0000	79,25	79,20
Phosphore.....	44,2	0,1788	0,2045	5,034	5,243
Soufre.....	115	0,20259	0,234	9,368	9,350
Nitrate de soude..	310,5	0,27821	0,413	62,975	63,4
Nitrate de potasse.	339	0,23875	0,33186	47,371	46,462

Nous voyons que la formule

$$(160 + t) \delta = l$$

se vérifie très-bien pour ces cinq substances de nature très-diverse, dont les chaleurs latentes varient depuis 5 jusqu'à 79 calories, et les points de fusion depuis 0 jusqu'à 340 degrés. Nous pouvons donc dire, au moins pour les substances consignées dans le tableau, que *la chaleur latente de fusion est la différence des chaleurs spécifiques à l'état solide et à l'état liquide, prise autant de fois qu'il y a de degrés depuis le point où le changement d'état s'effectue, jusqu'à 160 degrés au-dessous de zéro*. Pour montrer toute l'étendue de cette loi, il est bon de rappeler que la chaleur latente d'une même substance n'est pas une quantité fixe et invariable; nous avons démontré que c'était une quantité variable, suivant la température où le changement d'état s'effectuait. Ainsi, par exemple, l'eau à zéro dégage, en se solidifiant, 79^{cal},2; mais l'eau à — 10 degrés n'en dégage que 74,2. Tous ces cas sont compris dans l'énoncé.

La formule

$$(160 + t) \delta = l$$

est encore susceptible d'un autre énoncé, qui présente un sens remarquable. Pour cette interprétation, je ferai d'abord observer que si l'on convient d'entendre par degré la variation de température produite par une même quantité de chaleur; ou, en d'autres termes, si l'on prend des degrés

d'égale capacité, il arrivera que la même température sera indiquée par des nombres différents pour les divers corps; mais la différence sera, en général, fort petite. Par exemple, d'après les expériences de Dulong et Petit, la différence dépassera pas 4 degrés sur un intervalle de 300, pour le verre, le cuivre, le mercure, le platine, substances cependant très-diverses, solides, liquides, métalliques, non métalliques. Je négligerai donc provisoirement cette petite différence.

D'après cela, soient c et C les chaleurs spécifiques à l'état solide et à l'état liquide; $(160 + t) c$ sera le nombre de calories contenues dans l'unité de poids à l'état solide, depuis -160 degrés jusqu'à t° . Ajoutons la chaleur latente l , nous aurons la chaleur contenue dans le liquide entre les mêmes limites. Or, puisque $C - c = d$, il s'ensuit qu'on a, comme résultat fondé sur l'expérience,

$$(160 + t) c + l = (160 + t) C;$$

c'est-à-dire que la chaleur qu'il faudrait enlever à une masse liquide pour l'abaisser jusqu'à 160 degrés au-dessous de zéro peut se calculer comme si cette masse restait liquide, et sans qu'on ait à se préoccuper des changements d'état et de chaleur spécifique.

Par exemple, veut-on connaître la chaleur que perdrait 1 kilogramme d'eau en descendant de 0 à -160 degrés? On n'a qu'à prendre 160 fois la chaleur spécifique de l'eau liquide, sans s'embarrasser si elle gèlera ou ne gèlera pas dans l'intervalle: cela donne 160 calories. Pour prouver l'exactitude de ce chiffre, je dis: Le kilogramme d'eau qui est à zéro perdrait, en se gelant, $79^{\text{cal}},25$; la glace ainsi formée, ayant une chaleur spécifique égale à 0,504, perdra $160 \times 0,504 = 80^{\text{cal}},64$, ce qui fait en tout $159^{\text{cal}},89$. Or, puisque la règle précitée donne 160, il s'ensuit qu'elle donne un résultat sensiblement exact, sans qu'on ait à se préoccuper du changement d'état: les choses se passent rela-

tivement à la perte de chaleur, comme si l'eau conservait l'état liquide.

De même, combien faudra-t-il donner de chaleur à 1 kilogramme de soufre pour le porter de -160 degrés jusqu'à $+140$ degrés? Conformément à la règle, et sans s'occuper du changement d'état, je raisonne comme si le soufre était à l'état liquide. Sa chaleur spécifique est alors $0,234$; nous avons un intervalle de 300 degrés: la chaleur nécessaire est donc $300 \times 0,234 = 70^{\text{cal}},2$. Si pour vérifier on fait le calcul en tenant compte des changements d'état et de chaleur spécifique, on trouve $70,9$: la différence $0,7$ n'est que $\frac{1}{100}$ de la valeur en question.

Remarquons bien que si l'on appliquait la règle à toute autre température que 160 degrés au-dessous de zéro, on arriverait à des résultats faux, c'est-à-dire qu'il n'y aurait plus égalité entre les chaleurs perdues avec et sans changement d'état. Par exemple, 1 kilogramme d'eau à zéro, en se gelant et en descendant à -100 degrés, perd $79,25 + 100 \times 0,504 = 129^{\text{cal}},6$; tandis qu'on ne trouverait que 100 , si l'on appliquait la règle sans tenir compte du changement d'état et de chaleur spécifique.

Il y a donc quelque chose de tout à fait particulier pour cette température de 160 degrés au-dessous de zéro. Nous avons vu d'abord que la différence des deux chaleurs spécifiques, additionnée depuis ce point jusqu'au point de fusion, recomposait exactement la chaleur latente. Nous avons vu ensuite que la chaleur contenue dans une masse qu'on prenait liquide, et qu'on refroidissait jusqu'à 160 degrés au-dessous de zéro, pouvait se calculer simplement par la chaleur spécifique du liquide, et sans connaître celle du solide ni la chaleur latente. Voilà certes des propriétés remarquables, et on sent là le besoin d'une explication. Or il y en a une toute naturelle que nous développerons dans un autre Mémoire: c'est qu'à 160 degrés au-dessous de zéro, il n'y a plus de chaleur dans les corps.

RECHERCHES

Sur la dilatation et sur quelques autres propriétés physiques de l'acide sulfureux anhydre et du sulfite d'oxyde d'éthyle ;

PAR M. J.-ISIDORE PIERRE.

La comparaison des principales propriétés physiques des oxacides anhydres avec celles des éthers auxquels ils peuvent donner naissance offrirait, sans aucun doute, de l'intérêt à plusieurs titres, et fournirait peut-être quelques données utiles pour la solution de la question, toujours pendante, des volumes spécifiques.

Cette comparaison nous aiderait peut-être à découvrir la part d'influence qui, dans l'ensemble des propriétés physiques des éthers, appartient soit à l'acide, soit à la base, si nous considérons ces composés comme résultant de la combinaison d'un acide anhydre avec l'oxyde d'éthyle, ou avec les oxydes correspondants de méthyle et d'amyle. Cette comparaison offrirait encore de l'intérêt, quel que soit le point de vue sous lequel on envisage la constitution des éthers, et, en particulier, celle des éthers formés par les oxacides. Mais malheureusement, s'il est facile d'étudier les propriétés physiques des éthers de cette classe, il n'en est pas de même des acides correspondants, lorsqu'on veut les étudier à l'état anhydre ; il suffit de citer l'acide sulfureux, l'acide sulfurique et l'acide carbonique, pour faire comprendre immédiatement les difficultés que peut offrir ce genre d'études.

Le peu d'étendue de leur échelle de liquidité, les conditions de température dans lesquelles se trouve cette échelle pour plusieurs d'entre eux, sans parler des dangers que peuvent offrir les observations, rendent, en général, ces dernières susceptibles d'une précision assez limitée, et, par suite, d'une importance beaucoup moindre.

C'est en présence de ces difficultés réunies que je me suis vu forcé de borner jusqu'à présent mes recherches à l'acide sulfureux et au sulfite d'oxyde d'éthyle (éther sulfureux).

J'ai hésité longtemps avant d'en publier les résultats, bien que j'y eusse apporté tous les soins possibles, parce que je les ai considérés comme des résultats trop isolés, et dont l'importance se trouvait par là beaucoup amoindrie.

Si je me décide aujourd'hui à les publier, c'est surtout dans le but d'épargner aux personnes qui pourraient se proposer le même sujet de recherches une partie de leur pénible travail.

J'ajouterai que ce travail m'a fourni l'occasion de définir d'une manière un peu plus précise peut-être qu'on ne l'avait fait jusqu'à ce jour quelques-unes des propriétés physiques de l'acide sulfureux.

Acide sulfureux anhydre.

Pour obtenir l'acide sulfureux pur et parfaitement anhydre, on l'a préparé par l'acide sulfurique pur et concentré et le mercure. Le gaz, après avoir traversé un flacon laveur à eau, se desséchait en passant d'abord dans un flacon à trois tubulures contenant de l'acide sulfurique concentré, puis dans deux tubes en U contenant de la ponce sulfurique. Le dernier de ces tubes en U était terminé par un tube plus étroit, auquel il était soudé. Cette précaution avait pour objet d'éviter la petite quantité d'humidité qu'aurait pu abandonner un bouchon de liège.

Le tube plus étroit dont nous venons de parler était mis en communication avec un condenseur en U tubulé, muni inférieurement d'un réservoir soudé, destiné à recevoir le liquide condensé.

L'extrémité par laquelle s'échappaient l'air contenu dans l'appareil et l'excès de gaz non condensé communiquait avec un tube à ponce sulfurique ayant pour objet d'ab-

sorber l'humidité qui aurait pu provenir de l'air ambiant pendant les intermittences de dégagement d'acide sulfureux.

La communication entre le récipient et l'appareil dessiccateur était établie au moyen d'un petit tube en laiton dans lequel s'engageaient à frottement les deux tubes de verre, et les fuites étaient interceptées à l'aide d'un peu de mastic résineux.

Le tube en U et le réservoir soudé à sa partie inférieure étaient plongés, chacun séparément, dans un mélange réfrigérant de neige et de chlorure de calcium cristallisé. Lorsque le tube inférieur qui sert de réservoir est presque plein, on le détache du tube en U, et on le ferme à la lampe aussitôt (1), puis on remplace le condenseur par un autre semblable.

Il va sans dire que le tube condenseur doit être préalablement desséché au moyen d'un courant d'air sec à la température de 150 ou 200 degrés.

Lorsque l'appareil fonctionne dans de bonnes conditions, on peut obtenir facilement, en moins de deux heures, trois ou quatre tubes de liquide parfaitement pur, contenant chacun une vingtaine de grammes.

L'acide sulfureux liquide obtenu de cette manière est parfaitement limpide, plus réfringent que l'eau, et doué d'une grande mobilité. Il bout à -8 degrés, sous la pression 759^{mm},18; cette ébullition n'a rien de tumultueux, si l'on se borne à abandonner dans l'air ambiant le tube dans lequel se trouve ce liquide.

Si l'on verse, dans une éprouvette de verre assez mince, 15 à 20 grammes d'acide sulfureux liquide, et que la température ambiante ne dépasse pas $+8$ ou $+10$ degrés

(1) Le réservoir dans lequel se condense le liquide est soudé au tube en U par un tube intermédiaire de la grosseur d'un petit tube à gaz ordinaire de quelques millimètres de diamètre intérieur. L'opération marche très-rapidement. Le tube en U de 4 à 5 millimètres de diamètre.

centigrades, on peut conserver le liquide pendant plus de deux heures en laissant l'éprouvette ouverte, avant qu'il disparaisse complètement. Il se produit alors des alternatives de cessation et de reprise d'ébullition extrêmement régulières.

L'intervalle des intermittences d'ébullition, et la quotité de l'abaissement de température qui produit ces intermittences, dépendent évidemment de la température ambiante, de l'épaisseur du tube de verre, de la masse du liquide et de sa conductibilité intérieure, de sa chaleur spécifique, et de sa chaleur latente de vapeur. Dans les circonstances dans lesquelles j'ai opéré, l'abaissement de température qui produisait les intermittences était d'environ $0^{\circ},2$ à $0^{\circ},25$. La température indiquée par un thermomètre plongé dans le liquide était remarquablement stationnaire à -8 degrés pendant l'ébullition et à toutes les reprises (1). L'équilibre de température s'établissait extrêmement vite, bien que le thermomètre fût placé au centre de la masse : cette circonstance paraît indiquer dans le liquide une conductibilité très-considérable, ou une chaleur spécifique très-faible.

Le poids spécifique de l'acide sulfureux liquide, à $-20^{\circ},48$, est 1,4911.

L'introduction de l'acide sulfureux dans un tube thermométrique ne présente aucune difficulté. On enveloppe d'un linge très-fin le réservoir du thermomètre et l'entonnoir supérieur ee' , qu'on doit prendre un peu long, et au milieu duquel on pratique un étranglement e ; on projette sur ce linge une petite quantité d'acide sulfureux liquide, et l'on en verse ensuite dans l'entonnoir soudé à la tige du thermomètre. En chauffant un peu le réservoir pour faire sortir une partie de l'air, et en y projetant de nouveau de

(1) On peut donc dire que l'acide sulfureux est un des liquides dont il est le plus facile de déterminer la température d'ébullition.

l'acide, on fait passer le liquide de la partie supérieure de l'entonnoir à la partie inférieure, et l'on ferme aussitôt à la lampe l'étranglement *e*. L'ensemble de ces manipulations dure moins d'une minute. Il est facile ensuite de remplir le réservoir et une partie de la tige, et d'enlever l'entonnoir supérieur, au-dessous duquel il est bon de pratiquer d'avance un étranglement *e'* (la figure ci-jointe représente le thermomètre avant l'introduction du liquide, avec les deux étranglements *e*, *e'*) :



En prenant pour unité le volume à $-25^{\circ},85$, température la plus basse à laquelle on ait fait des observations, on a trouvé, pour la marche de la dilatation de l'acide sulfureux, les résultats suivants :

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉRO des observations.	NUMÉRO du thermomètre.
— 9,47	1,028 314 831	6	7
— 9,49	1,028 298 322	1	
— 11,14	1,025 282 424	5	
— 13,43	1,021 080 898	4	
— 22,36	1,005 615 504	3	
— — —	1,000 000 000	2	

La marche de la dilatation de l'acide sulfureux est assez bien représentée par la formule suivante :

$$1 + \Delta_{\theta} = 1 + 0,001\,496\,377\,527 \cdot \theta + 0,000\,022\,337\,479\,463 \cdot \theta^2 \\ - 0,000\,000\,495\,759\,153 \cdot \theta^3,$$

dans laquelle θ représente la différence $25^{\circ},85 - t$, et t la température d'observation, abstraction faite du signe.

Cette formule semble indiquer, pour l'acide sulfureux, l'existence d'un maximum de densité, puisque l'équation

$$\frac{d(1 + \Delta_{\theta})}{d\theta} = 0$$

a ses racines réelles; la racine positive qui fixerait le maximum de densité très-près de 0 degré est évidemment inadmissible, puisque la substance ne serait plus naturellement à l'état liquide à cette température. Quant à la racine négative, elle semblerait placer le maximum de densité vers -55 ou -56 degrés.

Mais comme les observations directes ne comprennent qu'un intervalle de température de $16^{\circ},38$, et que d'ailleurs ces observations ne sont pas susceptibles d'une exactitude aussi rigoureuse que celles qui sont faites sur des liquides moins volatils, je ne pense pas que les expériences qui précèdent nous autorisent suffisamment à admettre l'existence de ce maximum de densité. La formule d'interpolation qui nous le donne ne représente certainement plus la marche de la dilatation du liquide à cette température.

Une autre circonstance qui me porte encore à douter de l'existence de ce maximum de densité, c'est que M. Faraday, dans son intéressant travail sur la condensation des gaz, dit que l'acide sulfureux solide est plus dense que l'acide liquide.

Au moyen de la formule précédente, on a calculé, de 5 degrés en 5 degrés, le volume de l'acide sulfurcux depuis

— 8 degrés jusqu'à — 30 degrés. Le tableau qui suit représente les résultats de ce calcul :

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
— 8°	1,031 007 977	— 25,00	1,001 287 755
— 10	1,027 355 313	— 25,85	1,000 000 000
— 15	1,017 736 333	— 30,00	0,994 170 175
— 20	1,009 419 001	"	"

Si, au lieu de prendre, comme on vient de le faire, le volume à — 25°,85 pour unité, on prend pour unité le volume à — 8 degrés, température d'ébullition du liquide, on trouvera, pour exprimer la marche de sa contraction, les nombres suivants :

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
— 8°	1,000 000	— 25,00	0,971 174
— 10	0,996 457	— 25,85	0,969 925
— 15	0,987 128	— 30,00	0,964 270
— 20	0,979 060	"	"

La grandeur de cette contraction n'a rien d'extraordinaire; et si nous la comparons à celle de quelques-uns des liquides les plus dilatables parmi ceux qui ont été étudiés jusqu'à ce jour, nous trouvons que, pour un intervalle de température de 22 degrés, compté à partir de sa température d'ébullition,

L'acide sulfureux se contracte de	0,035 730	et bout à	— 8°,0
Le chlorure de silicium, de	0,035 852		+59°,0
Le chlorure d'éthyle, de	0,033 050		+11°,0
L'éther se contracte de	0,034 941		35°,5

Cette raison semble donc confirmer l'opinion que j'avais émise dans mon précédent Mémoire, qu'en général.

la dilatabilité et la volatilité ne paraissent pas être des propriétés du même ordre, bien qu'elles aient l'une et l'autre leur origine dans la répulsion mutuelle des molécules des corps. Nous voyons ici, en effet, deux liquides avoir sensiblement la même dilatabilité, quoiqu'il y ait entre leurs températures d'ébullition une différence de 67 degrés.

La comparaison du coefficient vrai de la dilatation de l'acide sulfureux avec son coefficient moyen donne les résultats suivants, lorsqu'on prend pour unité son volume à — 25°,85 :

Température.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différ. p. 100.
— 8°,00	0,001 819 947	0,001 737 142	4,77
— 25°,85	0,001 496 377	0,001 496 201	0,01

Éther sulfureux.

MM. Ebelmen et Bouquet ont eu l'obligeance de me confier, pour ces recherches, une partie de l'éther sulfureux qu'ils avaient préparé pour leur intéressant travail sur ce composé.

Comme l'échantillon qu'ils ont mis à ma disposition avait été analysé par eux avec le plus grand soin, je me suis trouvé dispensé d'en faire l'analyse.

Ces deux habiles chimistes ont trouvé, pour la composition de l'éther sulfureux :

Carbone	34,46
Hydrogène	7,62
Oxygène	34,84
Soufre	23,08

La théorie indique, d'après la formule



Carbone	34,77
Hydrogène	7,28
Oxygène	34,77
Soufre	23,18

Je me suis borné à en déterminer la température d'ébullition et le poids spécifique à 0 degré.

L'éther sulfureux bout à 160°,3 sous la pression 763^{mm},76.

Son poids spécifique, à 0 degré, est 1,10634. Il conserve sa liquidité à — 13 degrés.

L'étude de sa dilatation a donné les résultats suivants :

Première série.			
TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉRO des observations.	NUMÉRO du thermomètre.
10,82	1,010 905 910	1	A
27,03	1,027 644 668	2	
50,07	1,052 757 775	3	
75,85	1,082 664 372	4	
92,06	1,102 705 843	5	
Seconde série.			
91,99	1,102 601 747	1	A
124,72	1,143 958 480	2	
149,90	1,177 614 738	3	
160,07	1,192 990 515	4	

L'ensemble de ces résultats se laisse représenter avec beaucoup d'exactitude par la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0,000\,993\,479\,325 \cdot t + 0,000\,001\,090\,388\,544 \cdot t^2 \\ + 0,000\,000\,001\,539\,392 \cdot t^3,$$

qui paraît indiquer que ce liquide n'a pas de maximum de densité, conséquence vérifiée, du reste, par l'observation directe entre 0 degré et 160 degrés.

En prenant pour unité le volume de l'éther sulfureux à 0 degré, on en a calculé, au moyen de la formule précédente, le volume de 5 degrés en 5 degrés, depuis — 20 degrés jus-
3. Les résultats de ce calcul sont

consignés dans le tableau suivant :

TEMPÉ- RATURE.	VOLUME.	TEMPÉ- RATURE.	VOLUME.	TEMPÉ- RATURE.	VOLUME.
— 20°	0,980 555 253	45°	1,047 054 890	110,0	1,124 525 358
— 15	0,985 337 952	50	1,052 592 361	115,0	1,131 011 733
— 10	0,990 172 707	55	1,057 995 915	120,0	1,137 579 166
— 5	0,995 059 671	60	1,063 866 568	125,0	1,144 218 861
0	1,000 000 000	65	1,069 606 803	130,0	1,150 961 930
5	1,004 994 849	70	1,075 414 453	135,0	1,157 879 521
10	1,010 045 371	75	1,081 293 744	140,0	1,164 682 904
15	1,015 152 721	80	1,087 245 000	145,0	1,171 372 950
20	1,020 318 057	85	1,093 269 168	150,0	1,178 151 088
25	1,025 542 429	90	1,099 367 501	155,0	1,185 918 388
30	1,030 826 302	95	1,005 541 126	160,0	1,192 975 964
35	1,036 173 512	100	1,111 791 209	160,3	1,193 371 034
40	1,041 572 316	105	1,118 118 930	"	"

On a de même calculé les volumes de l'éther sulfureux de 5 degrés en 5 degrés, depuis 160°,3 jusqu'à — 19°,7, en prenant pour unité son volume à 160°,3 :

DIS- TANCE du point d'ébull.	VOLUME.	DIS- TANCE du point d'ébull.	VOLUME.	DIS- TANCE du point d'ébull.	VOLUME.
0°	1,000 000	65°	0,926 717	130°	0,864 063
5	0,994 299	70	0,921 537	135	0,859 638
10	0,987 627	75	0,916 427	140	0,855 252
15	0,981 906	80	0,911 375	145	0,850 920
20	0,976 297	85	0,906 383	150	0,846 638
25	0,970 600	90	0,901 454	155	0,842 403
30	0,964 811	95	0,896 583	160	0,838 214
35	0,959 199	100	0,891 779	165	0,834 071
40	0,953 586	105	0,887 045	170	0,829 969
45	0,948 076	110	0,882 318	175	0,825 913
50	0,942 637	115	0,877 671	180	0,821 909
55	0,937 264	120	0,873 075	"	"
60	0,931 959	125	0,868 546	"	"

En comparant le coefficient vrai de la dilatation absolue de l'éther sulfureux avec son coefficient moyen, on trouve :

Coefficient moyen.	Coefficient vrai.	Coefficient moyen.	Différence pour 100.
0°,0	0,000 990 479	0,000 993 518	— 0,30
100°,0	0,001 257 739	0,001 157 912	+ 11,12
160°,3	0,001 461 725	0,001 205 933	+ 17,50

Depuis la température de la glace fondante jusqu'à celle de son ébullition, l'éther sulfureux éprouve donc une variation de 47,58 pour 100 dans la valeur du coefficient vrai de sa dilatation.

La différence de 17,50 pour 100 que l'on observe entre le coefficient vrai et le coefficient moyen, à 160°,3, est beaucoup moins considérable que celle que nous avons obtenue pour plusieurs autres liquides, dans un intervalle de température beaucoup plus restreint.

Si nous comparons maintenant la contraction de l'acide sulfureux anhydre avec celle de son éther, en prenant pour point de départ leurs températures d'ébullition respectives, nous trouverons que la contraction de l'acide est beaucoup plus rapide que celle de l'éther; car, pour un intervalle de 22 degrés, l'acide sulfureux se contracte de 0,035 730 de son volume, tandis que, pour le même intervalle, l'éther sulfureux se contracte de 0,025 982 seulement.

Le rapport de ces deux contractions est, à peu de chose près, celui de 11 à 8.

Ce rapport n'est pas constant aux différents degrés de l'échelle de comparaison; car, pour un intervalle de température moitié moindre, c'est-à-dire pour un intervalle de 11 degrés comptés depuis les températures d'ébullition, l'acide se contracte de 0,019 326 de son volume, et l'éther, de 0,013 517.

Le nouveau rapport surpasse celui de 10 à 7, et, par suite, si l'on prend l'ancien rapport, le précédent de plus de 4 pour 100.

Pour un intervalle de température de 7 degrés seule-

ment, compté depuis la même origine, le rapport est encore plus grand, puisque, dans cet intervalle, l'acide sulfureux se contracte de 0,002872 de son volume, et l'éther sulfureux de 0,008370 seulement.

Le rapport surpasse ici, on le voit, celui de 12 à 8, et, par conséquent, surpasse le premier de plus de 9 pour 100.

Si nous comparons encore les volumes spécifiques de l'éther sulfureux et de l'acide sulfureux anhydre à leurs températures d'ébullition respectives, nous trouvons :

Pour le volume spécifique de l'éther sulfureux..	931,5
Pour celui de l'acide sulfureux.....	274,8

La différence 656,7 représente, à 8 unités près, le volume spécifique de l'éther ordinaire, que j'ai trouvé égal à 664,8 par des expériences directes. En d'autres termes, le volume spécifique de l'éther sulfureux représente, à 8 unités près, la somme des volumes spécifiques de ses deux composants, chacun de ces volumes spécifiques étant pris à la température d'ébullition du liquide auquel il appartient; au lieu du nombre 931,5 donné par l'expérience directe pour l'éther sulfureux, la somme des volumes spécifiques des deux composants donne 939,6. La différence s'élève à moins de 1 pour 100.

J'ignore jusqu'à quel point il serait exact de généraliser ce fait particulier, en disant que le volume spécifique d'un éther quelconque, résultant de la combinaison de l'oxyde d'éthyle avec un oxacide quelconque, représente la somme des volumes spécifiques de l'oxyde d'éthyle et de l'acide anhydre, en prenant pour chacune de ces substances le volume spécifique à sa température d'ébullition; mais je pense que cette question mériterait toute l'attention des savants qui pourront se proposer d'étendre leurs recherches à d'autres acides oxygénés.

SUR LE PHÉNOMÈNE DE L'ARC-EN-CIEL BLANC ;

PAR M. A. BRAVAIS.

L'arc-en-ciel blanc est un arc de cercle blanchâtre qui se montre quelquefois sur la brume, à l'opposite du soleil, et dont le rayon varie depuis 33 jusqu'à 42 degrés. Lorsque les dimensions de cet arc atteignent cette dernière limite, on est en droit de le considérer comme un arc-en-ciel ordinaire très-peu lumineux ; car on sait que ce dernier arc est un petit cercle de 42 degrés de rayon, et l'on peut, jusqu'à un certain point, attribuer l'absence des couleurs à la faiblesse de sa lumière. Mais lorsque la grandeur de notre arc blanc devient inférieure de plusieurs degrés à celle que la théorie de Descartes lui assigne, l'explication précédente devient évidemment insuffisante, et nous devons rechercher la cause de cette singulière dégénérescence.

La plus ancienne mention que je connaisse de ce phénomène se trouve dans les *Éphémérides* allemandes des *Curieux de la Nature*, pour l'année 1684. Mentzelius rapporte qu'il l'a observé à trois reprises, le 12 septembre 1676, le 22 septembre 1680, le 27 septembre 1684, toujours peu après le lever du soleil, et sur des brouillards humides qui couvraient le sol, *in vapores roscidos, nebulasque densas et crassas in nubes pluviales nondum concretas, desuper in terram detrusas*. Zahn l'a vu se former, en septembre 1687, au soleil levant, sur des vapeurs humides. Dechaies l'a aperçu, à Arles, sur des vapeurs peu denses ; il se terminait extérieurement par un liséré rougeâtre. Mariotte l'a vu se former trois fois sur des brouillards ; dans l'une de ces observations, faite, comme les précédentes, au mois de septembre, le brouillard était environ à 80 mètres de distance : le côté extérieur de l'arc était plus obscur que l'intérieur ; sa largeur apparente, d'environ 1°30'.

Bouguer a observé l'arc-en-ciel blanc, du sommet du Pichincha, et a trouvé que son diamètre angulaire était de 67 degrés. En même temps Bouguer vit l'ombre de sa tête entourée d'anneaux irisés, analogues, pour les couleurs, aux couronnes lunaires : ces anneaux, connus sous le nom de *gloires*, *ombres frangées*, accompagnent fréquemment l'arc-en-ciel blanc; mais l'inverse est loin d'être vrai, et l'arc blanc est beaucoup plus rare que les *ombres frangées*.

Scoresby, pendant ses longs voyages au Nord, paraît avoir observé trois fois le phénomène qui nous occupe. Le 1^{er} juin 1817, il vit, sur un nuage très-bas, un arc analogue à l'arc-en-ciel, et qui en offrait les couleurs, mais beaucoup plus pâles et plus diffuses. D'après les éléments de l'observation, je trouve $41^{\circ}45'$ pour le rayon de l'arc; c'était donc un arc-en-ciel ordinaire. Une autre fois, en 1820, il aperçut un arc pareil qui entourait une gloire formée sur le brouillard : l'arc offrait les couleurs du spectre, mais très-pâles; un second cercle, pareillement très-pâle, mais d'un rayon plus considérable, l'environnait : c'était probablement l'arc de second ordre. Enfin, le 23 juillet 1821, le même navigateur revit notre arc complètement gris, autour d'une gloire fort brillante : le rayon de la partie moyenne de l'arc était de $38^{\circ}50'$; il avait plus de 4 degrés de largeur.

M. Stokes a observé une apparence analogue sur les montagnes des environs de Dublin, en juillet 1825 : elle se dessinait sur un brouillard dense, dans lequel l'observateur était plongé. M. Stokes attribue à cet arc un rayon de 40 degrés et une largeur de 5 degrés : vu en projection sur le disque du soleil, ce brouillard formait autour de l'astre une auréole lumineuse. On apercevait derrière l'arc des objets terrestres situés à 20 mètres de distance : vers la fin de l'apparition, l'arc prit une teinte bleuâtre du côté du sol.

M. Forbes, qui l'a observé dans le Jura, rapporte des

mesures desquelles résulte, pour le rayon de cet arc, un angle de $38^{\circ}45'$.

M. Élie de Beaumont l'a vu deux fois, le 4 octobre 1837, en Bohême, et le 1^{er} août 1838, près de Vézelize (Meurthe). Ces deux observations donnent $37^{\circ}30'$ et $36^{\circ}55'$ pour le rayon de l'arc.

Le 24 juillet 1838, j'ai aperçu l'arc, blanc dans la baie de Bell-Sound (Spitzberg) : son rayon avait 35 degrés; la couche de brume sur laquelle se dessinait l'arc n'avait que 8 à 10 mètres d'épaisseur : du haut de la mâture, mais de là seulement, on le voyait entourant de toutes parts une gloire brillante, probablement parce que la couche de brume, plus épaisse pour les spectateurs ainsi placés, donnait à la gloire une suffisante intensité lumineuse. La même remarque avait été faite par Scoresby dans l'observation déjà citée du 23 juillet 1821.

Depuis lors j'ai revu l'arc blanc dans deux occasions différentes : le 8 septembre 1839, pendant mon voyage à travers la Laponie, sans qu'il m'ait été possible alors de le mesurer, et le 5 août 1841 sur le sommet du Faulhorn; cette fois la moyenne de cinq mesures prises au théodolite m'a donné $39^{\circ}5'$: une légère teinte rougeâtre paraissait border extérieurement l'arc blanc; cette apparence était très-faible, mais persistante. Le nuage générateur était, dans ces deux cas, situé à petite distance de mon œil, à 20 ou 30 mètres seulement.

M. Kæmtz, dont le nom se retrouve si souvent parmi ceux des observateurs des phénomènes météorologiques, a vu deux fois l'arc-en-ciel blanc, sur le sommet du Faulhorn. Le 22 août 1833, il obtint $37^{\circ}27'$ pour la grandeur de son rayon; le 9 septembre, il trouva environ 41 degrés : cette fois, la bordure intérieure de l'arc était teintée de bleu, et le bord extérieur était rougeâtre; cette circonstance, ainsi que la grandeur du diamètre apparent, font rentrer cette apparition dans la catégorie des arcs-en-ciel ordinaires.

Enfin je vois, dans la relation du voyage de la frégate *la Vénus*, que M. de Tessan l'a aperçu trois fois, se formant sur des brumes très-peu élevées au-dessus de la mer; mais les dimensions angulaires de l'arc ne sont point rapportées.

Concluons de l'énumération précédente que l'arc blanc est un phénomène rare, qui ne se montre guère que sur des brouillards bas, peu après le lever du soleil, principalement dans les mois de septembre et d'octobre, et que son existence, comme phénomène distinct de l'arc-en-ciel ordinaire, doit être considérée comme bien constatée.

C'est à peine si l'on a tenté d'expliquer la cause de ce singulier météore. Dans l'article ARC-EN-CIEL (*Regenbogen*) du nouveau Dictionnaire de Gehler, Brandes se demande si ce ne serait pas un arc-en-ciel formé dans des sphères de glace; mais il conclut aussitôt de la valeur que Brewster a assignée à l'indice de la glace, que cette manière de voir n'est pas fondée. J'ai eu l'occasion de mesurer récemment cet indice dont la détermination me paraissait offrir quelque incertitude, et j'ai trouvé, pour les rayons jaunes du spectre (1),

$$l = 1,3095.$$

On en déduit facilement (2), pour le rayon de la bande jaune de l'arc-en-ciel qui se formerait dans des sphères de glace,

$$45^{\circ}37'.$$

Ainsi cette manière de voir ne saurait être exacte.

M. Kæmtz a pris le parti de considérer cet arc comme étant l'arc-en-ciel ordinaire formé dans de petites goutte-

(1) Voyez ci-après la Note sur l'indice de réfraction et la dispersion de la glace.

(2) Au moyen de la formule

$$l^2 \sin \frac{1}{2} R = \left(\frac{4 - l^2}{3} \right)^{\frac{3}{2}},$$

que l'on doit à M. Babinet.

lettres : il attribue à des erreurs d'observation les différences observées dans la grandeur du rayon. M. Kæmtz n'a basé son opinion que sur l'observation de Bouguer, celle faite par Scoresby, le 23 juillet 1821, et les siennes propres. Mais on voit, par l'énumération qui précède, qu'en réunissant un nombre plus considérable d'observations, l'on retrouve constamment des différences dans le même sens; c'est ce que montre avec évidence le relevé suivant :

Rayon de l'arc blanc =	33° 30'	Bouguer.
	35. 0	Bravais.
	36.55	Élie de Beaumont.
	37.27	Kæmtz.
	37.30	Élie de Beaumont.
	38.45	Forbes.
	38.50	Scoresby.
	39. 5	Bravais.
	40. 0 (?) . . .	Stokes.
	41. 0	Kæmtz.
	41.45	Scoresby.

Rayon de l'arc-en-ciel = 41.38 (lumière jaune).

M. Kæmtz paraît attribuer l'absence de couleurs à la faiblesse de l'éclairement de l'arc. Il est bien certain, en effet, que l'affaiblissement de la lumière tend à faire disparaître les couleurs; mais malheureusement la théorie n'explique pas comment l'intensité de la lumière peut dépendre à ce point des dimensions des gouttes d'eau. Il est très-vrai qu'à parité numérique de globules dans un espace déterminé, et pour une distance donnée de l'observateur au nuage, l'éclat doit croître comme le carré du diamètre des globules; mais il faut aussi tenir compte du nombre total des globules, nombre en général d'autant plus grand, que le diamètre est plus petit, ainsi que de l'épaisseur de la couche nuageuse. Si cette épaisseur est suffisante, ces conditions compensent l'effet des petits diamètres des gouttes à la faiblesse et la blancheur constante

de la lumière de l'arc-en-ciel de brume ne sont pas encore complètement expliquées.

On trouve dans le sixième volume des Transactions de Cambridge, un Mémoire de M. Potter sur l'arc-en-ciel; ce physicien pense que, si le diamètre des gouttes est petit, la courbe des intensités lumineuses des bandes de l'arc-en-ciel ordinaire et de ses zones intérieures ne décroît pas, avec le rayon de la zone, aussi rapidement que cela est généralement admis : ainsi le rouge de l'arc pourrait se prolonger fort avant dans l'aire intérieure de l'arc-en-ciel, et il en serait de même des autres couleurs, lesquelles, en se superposant avec des intensités peu différentes, tendraient à recomposer de la lumière blanche. Mais il faut remarquer que cette manière de voir n'explique pas le faible éclat de l'arc-en-ciel blanc, et, de plus, en l'admettant, on ne voit pas pourquoi les teintes de la partie la moins réfrangible du spectre, savoir le rouge, l'orangé et le jaune, disparaissent d'une manière aussi complète.

Je vais maintenant développer l'explication que j'ai donnée récemment de ce météore, dans le trentième cahier du *Journal de l'École Polytechnique*.

J'admets, avec tous les météorologistes, que l'eau liquide peut exister dans l'atmosphère sous deux états différents : 1^o sous la forme de vésicules creuses à très-minces enveloppes; 2^o sous celle de sphères pleines. Il n'est pas douteux, en effet, que les nuages peu élevés, les cumulus qui flottent dans des couches atmosphériques dont la température est supérieure à zéro, ne contiennent de la vapeur à l'état vésiculaire; car ces nuages ne donnent jamais naissance à l'arc-en-ciel, et, de plus, en passant sur le disque du soleil, ils affaiblissent graduellement sa lumière et finissent par l'éteindre complètement sans altérer la netteté de son contour; ce qui ne saurait avoir lieu avec des gouttelettes pleines qui disperseraient les radiations solaires. Il est également certain que l'eau tombant à l'état de pluie

affecte la forme de sphères pleines, ou du moins, à vide central de petite dimension.

Il est ainsi fort naturel d'admettre un certain état intermédiaire dans lequel le rayon de la vésicule soit de même ordre que l'épaisseur de la couche liquide.

Considérons donc une goutte pour laquelle le rayon de la sphère aérienne centrale soit r , et le rayon de la sphère extérieure R , $R - r$ étant l'épaisseur de la couche liquide, et supposons que cette goutte aille en croissant par l'effet d'une condensation graduelle de la vapeur atmosphérique à sa surface extérieure. Lorsque le rayon R sera devenu suffisamment grand, par rapport à r qui est censé ne pas varier, la goutte liquide deviendra propre à livrer passage aux rayons efficaces qui engendrent l'arc-en-ciel ordinaire; mais avant d'atteindre à cette limite, elle devra passer par un état intermédiaire, dans lequel elle donnera naissance à l'arc-en-ciel blanc.

Supposons que, dans l'intérieur de la goutte, se meuve un rayon de lumière partant d'un point de sa surface extérieure, et faisant en ce point un angle ρ avec la normale à la surface. Pour que ce rayon puisse provenir d'un rayon de lumière primitivement extérieur à la goutte, il faut que l'on ait $\rho > 0^\circ$, $\rho < \text{arc sin } \frac{1}{l}$; et, en faisant $l = 1,336$, cette dernière condition devient $\rho < 48^\circ 28'$.

D'autre part, pour que ce rayon ne rencontre pas la sphère intérieure qui altérerait sa route, pour qu'il traverse la goutte, *comme si elle était pleine*, on doit avoir $\rho > \text{arc sin } \frac{r}{R}$, $\rho < 90^\circ$, ou, en faisant $\frac{R}{r} = \mu$, $\rho > \text{arc sin } \frac{1}{\mu}$, $\rho < 90^\circ$. L'ensemble de ces conditions ne peut être satisfait tant que l'on a $\text{arc sin } \frac{1}{\mu} > \text{arc sin } \frac{1}{l}$; mais dès que l'augmentation graduelle de R permet d'écrire $\mu = l$ ou $\mu > l$ peut traverser la goutte, et sortir après

deux réfractions et une réflexion, comme si la goutte était pleine d'eau.

Nommons μ_0 la valeur $\mu = l = 1,336$, et soit δ_0 le supplément de la déviation du rayon émergent correspondant; ce rayon ira, à sa sortie, illuminer un petit cercle de la sphère céleste ayant le point diamétralement opposé au soleil pour pôle, et de rayon δ_0 . Le calcul indique pour δ_0 la valeur $13^\circ 52'$.

Soit maintenant $\mu > l$: tous les rayons pour lesquels l'angle de réfraction ρ satisfera aux conditions $\rho > \arcsin \frac{l}{\mu}$, $\rho < \arcsin \frac{l}{\mu}$, seront transmissibles à travers la goutte; et si δ est le supplément de la déviation correspondant à $\rho = \arcsin \frac{l}{\mu}$ (*), tous ces rayons transmissibles iront illuminer une zone ayant le point diamétralement opposé au soleil pour pôle, pour rayon interne l'angle δ_0 , et pour rayon externe l'angle δ .

A mesure que μ continue à croître, la limite inférieure des rayons transmissibles s'abaisse; et, enfin, la condition de déviation minimum qui produit l'arc-en-ciel ordinaire se présente dès que l'on a

$$\frac{1}{\mu} = \sqrt{\frac{4 - l^2}{3 l^2}}, \quad \text{c'est-à-dire} \quad \mu = 1,555.$$

Appelons μ_1 cette seconde limite, à laquelle correspondra la valeur $\delta_1 = 41^\circ 38'$, rayon de l'arc-en-ciel ordinaire.

Ceci posé, considérons un nuage composé de gouttelettes creuses, semblables entre elles et ainsi constituées, que l'on ait $\mu > \mu_0$ et $\mu < \mu_1$. L'illumination produite par un tel nuage dans la

(*) On calculera δ par la formule connue

$$\delta = 4 \arcsin \frac{l}{\mu} - 2 \arcsin \frac{l}{\mu}.$$

région du ciel opposée au soleil sera répartie sur une zone de rayon interne $\delta_0 = 13^\circ 52'$, et de rayon externe égal à δ . La clarté ira en croissant dans les anneaux successifs de cette zone, suivant une loi que l'on peut exprimer par une courbe dont la forme se rapproche beaucoup de la forme d'une hyperbole ayant pour asymptotes des lignes parallèles, l'une à l'axe des abscisses et l'autre à l'axe des ordonnées. Le maximum de clarté appartiendra à la partie extérieure de la zone.

En calculant l'éclat des différentes parties de cette zone, il faut tenir compte de la lumière réfléchie par les quatre surfaces de la goutte, laquelle vient se superposer à la lumière transmise par double réfraction et réflexion simple. J'ai trouvé que la totalité de cette lumière réfléchie donnait à l'atmosphère une illumination dont le rapport à l'illumination du disque solaire, sur l'unité de surface apparente, pouvait être représenté par la formule

$$\frac{1}{2} K \sin^2 \frac{1}{2} \Delta \cdot 0,0257,$$

Δ étant le diamètre apparent du soleil, et K un coefficient variable d'un nuage à un autre, et qui dépend de l'épaisseur du nuage, ainsi que du rapport existant entre le diamètre des globules et la grandeur moyenne des intervalles qui les séparent. Ce facteur est égal à 1, si le nombre des gouttes concourant au phénomène, et interceptées dans un secteur dont le sommet est à l'œil et qui embrasse une surface apparente égale à l'unité, sur la sphère de rayon 1, est égal au quotient de l'unité par la surface apparente d'une goutte. Dans le cas d'un nuage *au maximum de condensation*, ce facteur peut devenir six à sept fois plus grand que l'unité; dans un nuage rare et de faible épaisseur, ce facteur peut devenir, au contraire, beaucoup plus petit que l'unité.

L'illumination due à la portion de lumière transmise par l'autre

$$\frac{1}{2} K \sin^2 \frac{1}{2} \Delta \cdot \epsilon,$$

ϵ étant un nombre fonction de la déviation δ , et qui va en croissant avec elle.

Le tableau suivant offre les valeurs correspondantes des quantités μ , δ , ϵ , pour les rayons jaunes du spectre :

μ .	δ .	ϵ .	μ .	δ .	ϵ .
1,336	13.52 ⁰	0,000	1,45	40. 9 ⁰	0,196
1,34	21.55	0,031	1,46	40.29	0,216
1,35	27.41	0,054	1,47	40.46	0,243
1,36	30.53	0,073	1,48	40.58	0,279
1,37	33. 6	0,088	1,49	41.11	0,328
1,38	34.46	0,102	1,50	41.20	0,397
1,39	36. 4	0,114	1,51	41.26	0,481
1,40	37. 7	0,126	1,52	41.32	0,632
1,41	37.58	0,138	1,53	41.35	"
1,42	38.40	0,151	1,54	41.37	"
1,43	39.16	0,164	1,55	41.38	"
1,44	39.45	0,179	1,555	41.38	"

Si la quantité μ était rigoureusement la même pour toutes les gouttes qui composent le nuage, l'arc-en-ciel blanc se terminerait subitement vers son bord extérieur, à peu près comme l'arc-en-ciel ordinaire. Mais les choses ne se passent pas ainsi : le rapport μ aura généralement une valeur moyenne M , de laquelle il s'écartera, d'une goutte à l'autre, soit en plus, soit en moins. Il est facile de voir que, si l'on calcule le rayon D de la zone correspondant à $\mu = M$, l'arc-en-ciel ne se terminera pas brusquement au cercle de rayon D , parce que toutes les gouttes pour lesquelles μ sera supérieur à M fourniront de la lumière à des zones dont la distance au centre de l'arc est supérieure à D .

En général, soit $F(\mu)$ le nombre des gouttes pour lesquelles le rapport $\frac{R}{r}$ est supérieur à une valeur donnée de μ , le nombre total des gouttes du nuage étant pris pour unité, et soit δ la déviation correspondant à cette même

valeur de μ ; il est visible que le cercle de rayon δ sera illuminé seulement par la fraction $F(\mu)$, tandis que l'autre fraction $1 - F(\mu)$ sera inefficace pour l'éclairement de ce cercle. Ainsi, en posant $\varepsilon = \varphi(\mu)$, l'éclairement correspondant, abstraction faite du terme constant $\frac{1}{2} K \sin^2 \frac{1}{2} \Delta \cdot 0,0257$, sera égal à

$$\frac{1}{2} K \sin^2 \frac{1}{2} \Delta \cdot F(\mu) \varphi(\mu).$$

Des deux fonctions $F(\mu)$, $\varphi(\mu)$, la première décroît et la seconde croît, à mesure que μ augmente; le lieu du maximum de clarté dépendra donc de la forme de la fonction $F(\mu)$, c'est-à-dire de la fréquence relative des divers rapports des deux rayons de chaque goutte. Cette circonstance explique la variabilité du rayon de l'arc-en-ciel blanc, et celle de sa largeur apparente.

Il me reste à faire voir que la théorie précédente rend compte de toutes les circonstances du phénomène.

D'abord, si la valeur dominante de μ est 1,37 ou 1,38, le maximum de clarté de l'arc sera situé à 33 ou 34 degrés du centre, et l'on obtiendra le phénomène vu par Bouguer, c'est-à-dire un arc de petit rayon. Deux raisons s'opposent à ce que l'on observe dans la nature des arcs-en-ciel blancs de rayon moindre que 33 degrés : la première est la faiblesse de la lumière pour d'aussi petites valeurs de δ ; la seconde est le changement très-notable qu'éprouve alors l'angle δ pour de très-petites variations dans la valeur de μ , comme le montre le tableau de la page 357 : un seul centième de changement sur μ déplace de plusieurs degrés le maximum de clarté; l'arc blanc, devenant très-large et très-diffus, doit alors échapper à l'attention de l'observateur.

Au contraire, à mesure que μ augmente, le phénomène tend à se modifier graduellement, et à passer à la forme de l'arc-en-ciel ordinaire. Ainsi, lorsque μ devient égal à 1,44, l'irisation du bord extérieur commence à se manifester, et un liséré

au-dessus de ce bord (observations de Dechales,

de M. Bravais au Faulhorn). Lorsque la valeur dominante de μ s'approche de 1,50, cette irisation est encore mieux marquée ; on obtient les phénomènes vus par M. Kæmtz le 9 septembre 1833, par Scoresby le 1^{er} juin 1817. Il faut ranger dans la même catégorie l'arc-en-ciel de brume vu par M. de Tesson, le 27 février 1837, par une hauteur du soleil égale à 60 degrés : les couleurs n'en étaient pas nettes, et l'ensemble offrait une teinte jaune sale ; le rayon de l'arc était de 42 degrés. Il est probable qu'une faible fraction des gouttes de ce brouillard offrait des valeurs de μ égales ou supérieures à 1,55, et que les autres gouttes offraient des valeurs inférieures à ce nombre : l'indistinction des couleurs se trouve expliquée par cette hypothèse. J'ai fait voir d'ailleurs, dans mon Mémoire (1), pourquoi ce sont les teintes rouges et jaunes qui apparaissent les premières, à mesure que μ se rapproche de la seconde limite 1,555. Enfin, dès que toutes les gouttes satisfont à la condition $\mu > 1,555$, l'arc blanc est remplacé par l'arc-en-ciel ordinaire.

Les circonstances qui peuvent donner lieu aux brumes génératrices de l'arc blanc me paraissent être, en général, les suivantes. Concevons qu'un brouillard se forme la nuit sur un sol humide ; les vésicules, à couche d'abord très-mince, croîtront par la condensation due au refroidissement nocturne, et le matin, peu après le lever du soleil, elles pourront offrir la constitution convenable pour la production de notre météore : nous avons vu que c'est, en effet, l'heure à laquelle il a été le plus fréquemment observé. Plus tard, l'échauffement solaire fait au contraire évaporer les gouttes ; le nuage tend à se résoudre, ou, du moins, à sortir de ses conditions primitives d'efficacité. Si, au contraire, la condensation continue, les vésicules augmentent de poids et finissent par tomber sur le sol.

(1) *Journal de l'École Polytechnique*, tome XVIII, page 113.

On remarque que l'arc blanc se forme presque toujours sur un nuage placé à petite distance de l'observateur ; ce fait paraît dû à ce que les circonstances qui déterminent sa formation sont, par leur nature, essentiellement accidentelles et transitoires ; qu'ainsi, elles ne se réalisent pas simultanément sur la totalité d'un nuage très-étendu, mais seulement sur des portions restreintes de ce nuage. Si donc l'observateur est placé à grande distance, un arc blanc, faible, et de petite amplitude, passera inaperçu ; si, au contraire, l'observateur est rapproché, il verra une grande partie de l'arc, et sa courbure régulière le signalera à ses yeux.

L'arc blanc est souvent accompagné par le météore des ombres frangées ; on sait que ces franges se produisent sur des nuages composés de globules à diamètres (extérieurs) sensiblement égaux. Si l'on admet que les globules sont creux, l'égalité des diamètres internes sera la conséquence de celle des diamètres externes, et la constance du rapport de ces diamètres déterminera la formation de l'arc blanc, pourvu toutefois que ce rapport tombe entre les limites requises 1,37 et 1,50.

Ainsi, l'arc blanc doit être plus rare que les ombres frangées, ce qui est confirmé par l'observation.

Enfin, il résulte de la théorie précédente, que l'arc blanc ne doit pas offrir les franges connues sous le nom d'*arcs surnuméraires* : l'existence de ces franges prouve déjà que, pour des valeurs de δ bien inférieures à $41^{\circ}38'$, la lumière émergente est encore dans des conditions très-suffisantes d'efficacité. La raison de la suppression des franges au bord interne de l'arc blanc est facile à assigner. L'interférence ne peut se faire qu'autant que deux faisceaux distincts de rayons lumineux se pénètrent et se croisent mutuellement : or, ici, l'un des deux faisceaux, celui des rayons à incidence moindre que celle qui correspond à la déviation minimum, est complètement supprimé par l'ac-

tion dirimante de la surface de la sphère interne. Ces indications de la théorie sont complètement confirmées par l'examen des faits observés.

Pour donner à la précédente explication son plus haut degré de certitude, il ne reste plus qu'à démontrer *par l'expérience* que des gouttes pleines, *quelque petit que soit leur diamètre*, ne sauraient donner lieu à des arcs-en-ciel analogues à ceux dont nous venons de nous occuper. Il serait convenable aussi d'expliquer pourquoi l'on ne voit pas l'arc-en-ciel blanc précéder la formation d'un arc-en-ciel ordinaire, au moment de la résolution en pluie d'un nuage à vapeur vésiculaire. Je terminerai donc en attirant sur ce dernier point l'attention des personnes qui s'intéressent aux phénomènes de la nature.



SUR L'INDICE DE RÉFRACTION ET LA DISPERSION DE LA GLACE;

PAR M. A. BRAVAIS.

Pour mesurer l'indice de réfraction de la glace, j'ai assemblé deux lames de verre rectangulaires sous un angle d'environ 70 degrés, de manière à ce qu'elles formassent un prisme triangulaire creux dont la troisième face restait à jour. Ce système fut convenablement fixé à l'axe horizontal de rotation d'un goniomètre de Wollaston, et je pris toutes les précautions nécessaires pour m'assurer que l'arête du prisme était parallèle à l'axe de rotation.

Le goniomètre fut alors placé à quelques centimètres en avant de l'objectif de la lunette d'un théodolite de Gambey. Dans cette position, si un liquide tel que de l'eau était interposé entre les deux lames du prisme, on pouvait, avec la lunette suffisamment plongeante, voir par réfraction, à travers le prisme, l'image d'une fente horizontale lumineuse placée à environ 24 mètres de distance. En substi-

tuant au liquide un prisme de glace, on pouvait étudier de même le spectre virtuel de la glace, mesurer la déviation minimum de ses différentes parties, et en conclure l'indice de réfraction propre aux différentes couleurs.

On trouvera, dans le *Mémoire sur les halos* imprimé en ce moment dans le 31^e cahier du *Journal de l'École Polytechnique*, l'indication des précautions que j'ai dû prendre pour mener à bonne fin cette opération assez délicate. Le mode de monture du prisme sur l'axe du goniomètre m'a permis de mesurer son angle dièdre, exactement comme s'il se fût agi d'un cristal; cet angle était de $73^{\circ}38'$, et donnait, à travers la glace, une amplitude de $1^{\circ}15'$ au spectre de la flamme d'une lampe. Il ne m'a pas été possible d'opérer sur de la lumière solaire, à cause de l'état constamment couvert du ciel pendant la durée de mes expériences.

J'ai fait deux séries d'observations : à la fin de la première série, j'ai remarqué que la présence de bulles ou stries dans la glace écartait du milieu du spectre le rouge extrême, ainsi que la limite entre le rouge et l'orangé; de là des différences dans les diverses lectures, selon que la glace qui se présentait sur le trajet des rayons se trouvait accidentellement plus ou moins homogène. Dans la seconde série, j'ai été beaucoup plus attentif à éliminer cette cause d'erreur, et de la sorte, elle mérite un plus grand degré de confiance.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

	1 ^{re} série.	2 ^e série.
Rouge extrême	1,3027	1,3059
Limite rouge-orangé	1,3069	1,3088
orangé-jaune	1,3083	1,3094
jaune-vert	1,3102	1,3097
vert-bleu	1,3123	1,3144
bleu-violet	1,3164	1,3160
Violet		1,3172

J'en conclus :

Rayons rouges, milieu.....	1,3070
orangés, <i>id.</i>	1,3085
jaunes, <i>id.</i>	1,3095
verts, <i>id.</i>	1,3115
bleus, <i>id.</i>	1,3150
violets, <i>id.</i>	1,3170

Je pense que l'on peut répondre, à 0,001 près, de la valeur de ces nombres; cette précision est suffisante pour la théorie des phénomènes optiques que peuvent produire les cristaux de glace flottant dans l'atmosphère.

Comme la glace était fondante, pendant mes expériences, j'ai dû m'assurer qu'il ne se formait pas de prisme d'eau liquide entre le bloc de glace et les lames de verre : d'ailleurs, comme on peut le voir dans le Mémoire auquel j'ai déjà renvoyé, l'intercalation d'un prisme d'eau à angle dièdre de 1 degré n'aurait produit que 0,0004 d'erreur sur l'indice calculé.

Comme vérification de mon procédé, j'ai mesuré, avec le même prisme et la même lumière, l'indice de réfrangibilité des diverses couleurs dans de l'eau pure, et j'ai obtenu :

Pour le rouge, de 1,3313 à 1,3332;
Pour l'orangé, de 1,3332 à 1,3334;
Pour le jaune, de 1,3334 à 1,3345;
Pour le vert, de 1,3345 à 1,3379;
Pour le bleu, de 1,3379 à 1,3395;
Pour le violet, de 1,3395 à 1,3425.

Ces nombres s'accordent avec ceux de Fraunhofer, pour l'orangé et le jaune; cependant ils assigneraient à l'eau pure un coefficient de dispersion moindre que celui obtenu par l'illustre physicien de Munich.

De l'intervention de la potasse ou de la soude dans la formation des chaux hydrauliques, des ciments, et en général des espèces minérales naturelles produites par la voie humide ;

PAR M. FRÉDÉRIC KUHLMANN.

Dans un récent travail qui fait suite à mes recherches sur la nitrification, j'ai fait connaître les résultats auxquels j'ai été conduit par un examen attentif de la nature des efflorescences des murailles, de leur origine et des circonstances qui donnent lieu à leur formation. Mes investigations sur ce point m'ont permis de constater la présence de la potasse ou de la soude dans la plupart des calcaires de diverses époques géologiques, et de justifier ainsi l'existence de ces alcalis dans les végétaux qui croissent sur un sol calcaire. J'ai expliqué comment on peut se rendre compte des efflorescences de carbonate et de sulfate de soude, et de l'exsudation de carbonate de potasse et de chlorure de potassium ou de sodium qui se produisent souvent, d'une manière très-visible, à la surface des murailles peu après leur construction.

Une particularité qui a fixé mon attention, c'est que les sels alcalins ont été obtenus généralement en plus grande quantité par le lessivage des chaux hydrauliques que par celui des chaux grasses, et que les ciments hydrauliques en sont généralement fort chargés.

J'ai fait des essais sur le ciment de Pouilly, celui de Vassy-lez-Avallon et celui de Boulogne, sur le ciment préparé avec les calcaires siliceux qu'on recueille sur les bords de la Tamise près de Londres, et tous m'ont donné des quantités notables de potasse.

Ces observations m'ont paru dignes d'attention. Les sels de potasse et de soude exercent-ils quelque influence sur les propriétés de la chaux ? Leur présence dans les pierres à chaux peut-elle jeter quelque jour sur la formation des calcaires siliceux ? Telles sont les questions que je me suis posées et à la solution desquelles j'ai consacré une nouvelle série de recherches dont je vais présenter le résumé.

S'il est constant que la chaux peut directement se combiner par la calcination avec la silice, lorsque cette dernière lui est présentée à l'état d'hydrate, il ne saurait être douteux pour moi que la présence d'un peu de potasse ou de soude susceptibles de se transformer en silicates dans les conditions où la calcination a lieu, ne concoure puissamment à donner à la chaux hydraulique son caractère r . . . Pour déterminer la transformation d'une

grande quantité de chaux en silicate, il ne paraît pas nécessaire qu'il existe dans le calcaire siliceux une grande quantité de potasse, le rôle de ce dernier se bornant, selon toute apparence, à faciliter le transport successif de la silice sur la chaux. Toutefois, la condition d'une combinaison préalable de la potasse ou de la soude ne paraît pas indifférente; car l'addition directe de ces alcalis à la pierre à chaux est loin de donner les résultats qu'on obtient, lorsque ces alcalis sont déjà engagés naturellement dans la combinaison.

J'ai constaté la possibilité de préparer artificiellement des chaux ou ciments hydrauliques par voie humide, en faisant intervenir la silice ou l'alumine dissoute dans l'eau à la faveur de la potasse ou de la soude. Je forme ainsi, au contact de la chaux délitée, des silicates et des aluminates qui ne sont pas délayés par l'eau et qui possèdent toutes les propriétés, comme aussi la composition des chaux hydrauliques naturelles. Ici, sans doute, n'intervient pas le mode de transformation continue que je viens de signaler; aussi une plus grande quantité d'alcali devient nécessaire, mais le mortier est rendu hydraulique à volonté et dans les circonstances seulement où cela est nécessaire: le degré d'hydraulicité peut, en outre, se graduer selon le besoin, et le mortier peut être rendu hydraulique dans tous les pays, quelle que soit la nature de la chaux et des corps qui lui sont associés.

Il sera possible aussi de ne rendre les mortiers hydrauliques que dans les parties extérieures des travaux destinés à être immergés, et cela en construisant des maçonneries en chaux grasses et en arrosant les parties extérieures avec de la dissolution de silicate alcalin; on obtiendra ainsi une enveloppe peu perméable à l'eau et qui permettra aux parties centrales de prendre à la longue de la consistance.

L'application des mortiers rendus hydrauliques par la voie humide aura surtout son utilité dans les pays où la potasse n'est pas d'un prix élevé.

Je produis, par la voie sèche comme par la voie humide, des mortiers hydrauliques plus économiques que ces derniers par l'addition à la chaux ou à la craie de sulfate d'alumine ou d'alun. Il se forme dans ces réactions un aluminat de chaux dont les propriétés expliquent l'efficacité d'un procédé pour durcir le plâtre, importé d'Angleterre, et qui paraît consister dans la calcination du plâtre avec de l'alun.

La calcination de la chaux ou de la craie avec 8 à 10 pour 100 de sulfate de fer ou de sulfate de manganèse donne aussi une chaux présentant les caractères des chaux hydrauliques; mais les mortiers, fabriqués avec ces derniers produits, ne conservent de la consistance que dans l'humidité.

La potasse doit être préférée à la soude dans la fabrication du silicate soluble, parce que le carbonate de potasse ne donne pas, comme celui de soude, des efflorescences cristallines dans les parties de constructions exposées à l'air; pour les parties plongées dans l'eau, cette préférence n'est pas justifiée: elle doit au contraire appartenir à la soude; car, outre que cet alcali est d'un prix moins élevé que la potasse, il dissout une plus grande quantité de silice, sa capacité de saturation étant plus considérable.

Sans vouloir entrer dans de grands détails concernant les expériences nombreuses qui viennent à l'appui de mes opinions sur la formation des chaux hydrauliques, je dirai que ce qui rend incontestable l'influence des alcalis dans la production de ces chaux, c'est que, lorsqu'on associe la potasse ou la soude aux chaux hydrauliques ou aux ciments naturels, on en augmente les propriétés hydrauliques. Ainsi, avec la chaux de Tournai, qui est un peu hydraulique, on obtient une chaux qui possède, à un haut degré, la propriété de durcir sous l'eau en la calcinant avec 5 à 8 pour 100 de potasse du commerce. J'ai constaté aussi l'efficacité de l'action de la potasse sur le ciment de Londres, de Vassy-lez-Avallon, de Pouilly et de Boulogne.

Je me hâte d'ajouter que l'expérience seule peut prononcer d'une manière définitive sur le mérite et l'utilité de ces applications au point de vue de l'économie, que dans l'appréciation de la qualité des mortiers, l'expérience est indispensable, et non l'expérience de quelques semaines, mais celle d'années entières.

Il s'agira d'apprécier l'action de la gelée, celle des efflorescences, celle de la nitrification, toutes causes plus ou moins puissantes de destruction.

Tout en faisant intervenir un agent nouveau dans la théorie de la formation des chaux hydrauliques, je n'en regarde pas moins comme fondamental le principe qui a dirigé les travaux si remarquables de M. Vicat, travaux qui honoreront toujours cet habile ingénieur et auxquels je m'estimerais heureux d'avoir ajouté quelques observations utiles.

Les chimistes n'admettront pas que l'existence de la potasse ou de la soude dans tous les calcaires à chaux hydraulique soit accidentelle et sans influence sur les propriétés de la chaux. De quelle manière cette intervention a-t-elle lieu? Je pense que, sous l'influence de la potasse ou de la soude, les calcaires siliceux ou la chaux grasse mêlée d'argile peuvent donner lieu, par la calcination, à des combinaisons doubles de chaux, de silice ou d'alumine et d'un alcali, soit la potasse ou la soude; que ces combinaisons artificielles sont analogues aux combinaisons naturelles que les m... désignent sous les noms de *mésotype*, d'*apo-*

phyllite, de *stilbite*, et que même il peut se former artificiellement un composé de silice, d'alumine et de soude, analogue à l'anal-cime. Il est à remarquer que ces divers composés constituent des hydrates, et que s'ils font partie des chaux hydrauliques naturelles, ils doivent perdre cette eau à la calcination pour la reprendre ensuite lors de l'humectation et amener ainsi une prompte consolidation des mortiers. Si ces sels doubles ou des composés analogues se forment pendant la calcination des mélanges artificiels, avec ou sans addition de sels alcalins, les silicates produits à l'état anhydre se trouvent, au moment de leur contact avec l'eau, dans les mêmes conditions que les produits naturels après leur calcination. Il interviendrait donc dans la consolidation des mortiers hydrauliques une action analogue à celle qui amène la consolidation du plâtre, une véritable hydratation.

En soumettant ces considérations à l'opinion des chimistes, je le fais avec toute la réserve que commande l'énonciation de toute théorie nouvelle. D'un autre côté, je ne voudrais pas tirer de mes observations la conclusion absolue, que les chaux hydrauliques ne peuvent exister ou se former sans présence de potasse ou de soude ; il est possible que la combinaison de silice ou d'alumine et de chaux puisse également posséder la propriété d'absorber de l'eau et de passer à l'état d'hydrate.

Ciment par la voie humide.

Les silicates alcalins me paraissent destinés à devenir l'objet d'applications plus étendues et non moins importantes. J'ai reconnu qu'en mettant en contact, même à froid, la craie avec une dissolution de silicates alcalins, il y avait un certain échange d'acides entre les deux sels ; qu'une partie de la craie était transformée en silicate de chaux, et une quantité correspondante de potasse en carbonate de potasse.

Si de la craie en poudre a été ainsi transformée partiellement en silicate de chaux, la pâte qui résulte de cette transformation durcit peu à peu à l'air et prend une dureté aussi grande et même plus grande que celle des meilleurs ciments hydrauliques. C'est une véritable pierre artificielle qui, lorsqu'elle a été préparée en pâte assez liquide et avec assez de silicate, présente la propriété d'adhérer, avec une grande force, aux corps à la surface desquels elle a été appliquée. Ainsi le silicate de potasse ou de soude peut servir à préparer des matières analogues aux ciments sans qu'il soit nécessaire de soumettre les pierres calcaires à la calcination. Ces mastics pourront devenir applicables, dans certaines circonstances, à la restauration des monuments publics, à la fabrication des objets de moulure lorsque la fabrication sur une grande échelle

du silicate alcalin soluble permettra d'obtenir ce produit à un prix modéré.

Pierres dures artificielles avec les calcaires tendres et poreux.

Lorsqu'au lieu de présenter à une dissolution de silicates alcalins la craie en poudre on la présente en pâte naturelle ou artificielle suffisamment consistante, il y a également absorption de silice en quantité qu'on peut faire varier à volonté : les craies augmentent de poids, prennent un aspect lisse, un grain serré et une couleur plus ou moins jaunâtre, selon qu'elles sont plus ou moins ferrugineuses.

Les immersions peuvent avoir lieu à froid ou à chaud, et quelques jours d'exposition à l'air suffisent ensuite pour transformer la craie, ou tout autre calcaire poreux, en un calcaire siliceux d'une dureté assez grande pour rayer quelques marbres et qui augmente graduellement par le séjour à l'air : 3 à 4 pour 100 de silice absorbée donnent déjà une très-grande dureté à la craie.

Les pierres ainsi préparées sont susceptibles de recevoir un beau poli ; mais le durcissement, d'abord superficiel, ne pénètre au centre que si la pierre est suffisamment poreuse. Les craies à grain serré ne durcissent fort qu'à la surface, parce que l'air ne peut pénétrer au centre. Toutefois, pour ces dernières pierres, lorsque la surface durcie est enlevée par le frottement, une autre couche de pierre dure, siliceuse, se forme : pour ce durcissement successif, on arrive à de meilleurs résultats en exposant les pierres à l'air légèrement humide qu'à l'air sec.

En raison de leur dureté, de leur grain fin et uniforme, les craies ainsi préparées me paraissent devoir devenir d'une grande utilité pour faire des travaux de sculpture, des ornements divers d'un travail même très-délicat ; car, lorsque les craies ont été soumises à la *silicatisation* dans un état de sécheresse convenable, ce qui est essentiel pour obtenir de bons résultats, les surfaces ne sont nullement altérées.

J'ai fait des essais pour appliquer ces pierres à l'impression lithographique, et mes premiers résultats me promettent un succès complet. Il convient de laisser suffisamment durcir à l'air les surfaces après les avoir dressées et poncées, avant d'y appliquer le dessin.

Pour ce dernier usage, il sera nécessaire de choisir la craie d'un grain bien serré et uniforme, car les craies naturelles sont toujours traversées en tous sens par des veines de silicate de chaux ou de carbonate de chaux cristallisé ; ces veines deviennent apparentes par la *silicatisation*, au point qu'après cette opération il est

facile, en quelque sorte, de faire l'étude anatomique de la craie, ce qui n'est pas sans présenter quelque intérêt scientifique.

Ma méthode de transformer les calcaires tendres en calcaires siliceux me paraît une conquête précieuse pour l'art de bâtir. Des ornements inaltérables à l'humidité et d'une grande dureté, au moins à leur surface, pourront être obtenus à des prix peu élevés, et, dans beaucoup de cas, un badigeonnage fait avec une dissolution de silicate de potasse pourra servir à préserver d'une altération ultérieure d'anciens monuments construits en mortier et en calcaire tendre ; le même badigeonnage pourra devenir une application générale dans les contrées où, comme en Champagne, la craie forme presque l'unique matière applicable aux constructions.

On est naturellement porté à se demander ce que devient la potasse ou le carbonate de potasse, et s'il n'y a pas lieu de craindre une altération des pierres silicatisées par l'effet de la nitrification ; l'expérience peut seule décider une pareille question. Je dirai, toutefois, qu'ayant silicatisé de la craie avec du silicate de soude, il s'est formé à la surface de cette pierre d'abondantes efflorescences de carbonate de soude et que la pierre n'en a été nullement altérée, tant elle avait acquis de dureté. J'ai étendu ma méthode de *silicatisation* ou de silicification aux carbonates de baryte, de strontiane, de magnésie, de plomb, etc. Les mêmes réactions ont lieu, et des produits analogues s'obtiennent.

La céruse m'a donné des corps très-durs et polissables, soit en opérant sur des tablettes de céruse raffermies par tassement et dessiccation, soit en gâchant la céruse avec de la dissolution de silicate de potasse. Par ce dernier procédé, on peut obtenir des objets moulés d'une grande beauté.

Silicatisation du plâtre.

Le plâtre a été aussi l'objet de mes recherches ; la décomposition du plâtre par les silicates alcalins est plus prompte encore et beaucoup plus complète que celle de la craie. Le sulfate de chaux cristallisé n'est attaqué qu'à la surface ; mais lorsque les cristaux sont grossièrement pulvérisés, leur transformation en une gelée blanche demi-transparente a lieu, même à froid. Le plâtre moulu, mis en contact avec une dissolution de silicate de potasse, prend une grande dureté à sa surface et un aspect lisse très-remarquable. Mais si la transformation a été trop prompte, elle n'est que très-superficielle, et après quelques jours d'exposition à l'air, la partie silicatisée se fendille et se détache sous un faible effort.

Il est donc nécessaire, pour silicatiser du plâtre, d'opérer avec des dissolutions faibles et de rendre le plâtre plus poreux par

quelques matières interposées, telles que de la craie, du talc, du sable fin, etc., ou même de faire entrer le silicate liquide dans la pâte elle-même pour compléter ensuite la silicatisation par immersion.

Pierres artificielles manganésiennes.

Le manganésiate de potasse exerce sur la craie et le plâtre une action bien remarquable ; après différents phénomènes de coloration qui se succèdent et qui sont dus à la décomposition de l'acide manganésique, la craie reste imprégnée d'une grande quantité d'oxyde de manganèse et acquiert à l'air une dureté considérable. Une partie de l'oxyde de manganèse forme à la surface de ces pierres des arborisations en tout semblables à celles que l'on remarque sur les pierres naturelles. Le même effet a lieu pour le plâtre moulé ; mais le durcissement n'étant que superficiel, on comprend la nécessité, pour obtenir un produit uniforme, de gâcher le plâtre avec du manganésiate de potasse.

Combinaison de la chaux avec divers oxydes.

En envisageant les différentes questions soulevées par ces derniers essais au point de vue théorique, j'ai été conduit à examiner l'affinité de la chaux pour les acides à réaction peu prononcée comme l'acide silicique, ou pour les oxydes pouvant jouer le rôle d'acide, et j'ai trouvé que cette affinité est assez puissante pour que les combinaisons alcalines solubles de ces oxydes ou acides soient décomposées par la chaux. Ainsi j'ai reconnu que la chaux délitée enlève l'oxyde de cuivre à la dissolution de cet oxyde dans l'ammoniaque, et, dans cette réaction, dans cette formation d'acétate de chaux, j'ai cru voir la clef de la théorie, jusqu'ici si obscure, de la formation des cendres bleues.

La chaux n'enlève qu'imparfaitement l'alumine à l'aluminate de potasse. J'ai préparé avec la chaux délitée et le sulfate d'alumine ou d'autres sulfates métalliques en dissolution, des pâtes dont quelques-unes acquièrent beaucoup de dureté, et qui, par leurs couleurs variées, me paraissent utilisables dans la fabrication des stucs, moulures, etc.

Action des sels solubles sur les sels insolubles.

J'ai reconnu que les réactions des silicates alcalins sur la craie ou le plâtre, donnant lieu à des décompositions partielles, ne sont pas des faits isolés ; que ces réactions dérivent d'une loi commune qui n'est qu'une extension des lois de Berthollet, et qui tend à faire tenir dans la réaction des sels les uns sur les autres,

des différents degrés d'insolubilité des sels insolubles proprement dits, soit dans l'eau, soit dans des dissolutions réagissantes. Ainsi j'ai constaté que *toutes les fois que l'on met en contact un sel insoluble avec la dissolution d'un sel dont l'acide peut former avec la base du sel insoluble un sel plus insoluble encore, il y a échange, mais le plus souvent cet échange n'est que partiel.* Par application de cette loi, j'ai silicatisé non-seulement la craie, le plâtre, les carbonates de baryte, de strontiane et de magnésie, mais encore le phosphate de chaux, le carbonate et le chromate de plomb, etc.

Le carbonate de plomb, préparé par le procédé hollandais ou par la décomposition d'un sel de plomb basique, au moyen d'un courant d'acide carbonique, étant mis en contact, même à froid, avec une dissolution de chromate de potasse, donne lieu à une formation abondante de chromate de plomb. Du carbonate de plomb bien lavé et du bichromate de potasse donnent lieu, par leur contact, à du bicarbonate de potasse abandonnant de l'acide carbonique par la chaleur, et à du chromate de plomb. Dès le contact, la liqueur prend une réaction alcaline. C'est un procédé qui donne un chromate de plomb d'une superbe couleur si l'on arrête la réaction au point où la liqueur n'a pas encore acquis une alcalinité trop grande, car dans ce dernier cas la potasse cède difficilement l'acide chromique à l'oxyde de plomb.

Pour avoir un exemple de l'application entière de la loi ci-dessus énoncée, il suffit de voir que le carbonate de potasse transforme le plâtre en carbonate de chaux ; que le chromate de potasse convertit en partie le carbonate de chaux en chromate de chaux, et que le silicate de potasse donne avec le chromate de chaux une certaine quantité de silicate de chaux. Il est vrai que toutes les réactions sont bien loin d'être complètes et que peut-être il se forme des sels doubles dans beaucoup de circonstances.

Formation des silicates calcaires naturels.

La nature paraît avoir eu souvent recours à des transformations analogues à celles que j'emploie pour fabriquer des pierres artificielles. Mes essais ne tendent-ils pas à faire admettre que le silicate de chaux, qui accompagne les craies, n'a d'autre origine que celle résultant d'une infiltration de silicate de potasse ou de soude à l'état de dissolution dans l'eau ? La présence d'un peu de potasse que j'ai trouvée dans la craie, la conformation des veines de silicate de chaux qui traversent souvent les craies en tous sens, donnent un grand poids à cette opinion.

Les calcaires imprégnés d'oxyde de manganèse et présentant des arborisations pareilles à celles qui se forment sur les craies qui ont été imprégnées de dissolution de manganésiate de potasse,

ne sont pas rares, et l'analogie est frappante. Dans les environs de Nontron, de Confolens et de Périgueux, on trouve des marnes argileuses qui, quoique tendres au sortir de la carrière et facilement impressionnables par l'ongle, prennent à l'air assez de dureté pour recevoir un beau poli. J'ai reconnu, dans ces pierres, la présence de la potasse.

Causes du durcissement des pierres artificielles.

Il restait un point important à décider : comment doit-on envisager l'action de l'air dans le durcissement des pierres artificielles?

Il est évident que le silicate de chaux produit par l'échange d'acide, présentant un état gélatineux au moment de sa production, la craie imprégnée de ce silicate ne peut prendre de dureté que par le retrait successif que doit atteindre ce silicate par dessiccation ou par une combinaison plus intime. Mais cette cause, qui explique convenablement la propriété qu'ont les craies en général de durcir à l'air par une longue exposition, est-elle la seule qui intervienne dans le durcissement des craies silicatées artificiellement? Des boules de craies de même diamètre et de même origine, *silicatées* dans les mêmes conditions, furent, au sortir de la dissolution de silicate de potasse, l'une exposée à l'air libre, l'autre placée sous une cloche avec quelques fragments de chaux vive, en interceptant toute communication avec l'air extérieur; au bout de quatre jours, la boule exposée à l'air libre avait pris une dureté sensiblement plus grande que celle placée sous la cloche.

Je crus pouvoir conclure de ce fait, que l'acide carbonique de l'air intervient dans le durcissement des silicates artificiels, lorsqu'ils restent imprégnés de silicate alcalin, et je n'eus pas de peine à m'en assurer en mettant des craies récemment imprégnées de silicate en contact avec de l'acide carbonique. Ce dernier fut absorbé en grande quantité. Je reconnus bientôt que cette absorption d'acide carbonique était due au silicate de potasse retenu par la craie, à cause de sa porosité, et qui, se trouvant par cette absorption transformé en carbonate de potasse, détermine dans la masse calcaire un dépôt de silice qui, en se contractant, concourt puissamment à lui faire acquérir une grande dureté.

Lorsqu'on expose à l'air une dissolution de silicate de potasse, elle se coagule lentement, et présente au bout d'une quinzaine de jours une gelée parfaitement transparente qui prend successivement du retrait et acquiert une grande dureté sans perdre sa transparence. La potasse passe à l'état de carbonate; après plusieurs mois, la silice ainsi obtenue est assez dure pour rayer le verre.

Les résultats de ces expériences ne sont-ils pas suffisants pour démontrer que, dans les procédés de préparation des pierres artificielles dont je viens de parler, il intervient, par le contact du silicate de potasse avec le carbonate de chaux, un échange d'acides, et qu'il y a également une décomposition lente du silicate alcalin par l'acide carbonique de l'air. Lorsque l'aluminate de potasse intervient dans la préparation des pierres artificielles, le contact de l'air donne lieu à des résultats analogues. L'alumine précipitée par l'acide carbonique de l'aluminate de potasse prend également, par un retrait lent, une très-grande dureté.

Formation des roches siliceuses, alumineuses, etc.

En réfléchissant à cette admirable réaction, n'est-on pas conduit naturellement à attribuer non-seulement toutes les infiltrations et les cristallisations de silice dans les roches calcaires, mais encore la formation d'une infinité de pâtes siliceuses et alumineuses naturelles, à des réactions analogues? N'est-on pas conduit à admettre que le silex pyromaque, les agates, les bois pétrifiés et autres infiltrations siliceuses n'ont point d'autre origine; qu'ils doivent leur formation à la décomposition lente du silicate alcalin liquide par l'acide carbonique?

C'est là une question d'une si haute importance scientifique, et qui est de nature à jeter une si vive lumière sur l'histoire naturelle du globe, que l'on ne saurait porter à son examen trop d'attention.

Je suis heureux de pouvoir, à l'appui de mon opinion, présenter, sinon des preuves suffisantes et assez nombreuses, du moins des indications telles, que la question soulevée ne saurait manquer de devenir l'objet d'ultérieures investigations de la part des géologues. Il m'a semblé qu'un des points les plus importants à constater serait celui de l'existence de quelque reste de potasse ou de soude dans les pâtes siliceuses naturelles. Cette constatation, je l'ai faite sur du silex pyromaque provenant de la craie. Calciné, pulvérisé et traité par l'eau distillée, il communique à cette eau un caractère alcalin prononcé; déjà il y avait pour moi une forte présomption de ce fait, car le silicate de chaux et la craie qui enveloppent souvent les rognons de silex sont eux-mêmes légèrement alcalins.

J'ai encore constaté la présence de petites quantités d'alcali libre ou carbonaté dans la silice hydratée ou opale de Cassella-Monte, dans une pâte formée de silice alumineuse, de couleur blanche, douce au toucher, imperméable à l'eau, formant une espèce de filon où vient s'engager du silex pyromaque, et qui a été trouvée dans la craie des bords du canal de Briare, près de

Montargis. Enfin, j'ai constaté le même caractère alcalin dans la matière rose, onctueuse, de Confolens (Charente), assimilée à la quincyte, et la matière blanche légère qui l'accompagne, et qui paraît être de même nature.

La potasse et la soude n'ont donc pas été étrangères à la formation de la plupart des roches siliceuses et alumineuses.

Mes expériences me paraissent de nature à faire cesser toute incertitude sur ce point, et bientôt une théorie régulière et admise par tous, de la formation de ces roches par la voie humide, remplacera des hypothèses plus ou moins hasardées et les idées vagues que l'on pourrait avoir sur cette formation. Ainsi, depuis longtemps les dépôts siliceux que forment quelques eaux minérales, et notamment celles du Mont d'Or, celles du Geyser en Islande; l'existence de petites quantités de silice dissoute dans un grand nombre de ces eaux, même des eaux de rivière, mais surtout des eaux jaillissantes, devaient faire entrevoir une explication conforme à celle que je propose, et qui repose :

1°. Sur la décomposition des carbonates terreux par le silicate de potasse ou de soude, pour former des silicates terreux, lesquels, par l'action lente des eaux chargées d'acide carbonique ou de bicarbonates alcalins, perdent dans quelques circonstances l'élément calcaire ou magnésien;

2°. Sur la formation directe de pâtes siliceuses ou alumineuses par décomposition lente, au contact de l'acide carbonique de l'air, des silicates alcalins dissous dans l'eau.

Des recherches ultérieures décideront si j'ai été assez heureux pour faire avancer d'un pas la science géologique sur un point si important.

Dans le cours de mes expériences, j'ai reconnu que le manganésiate alcalin joue un rôle analogue au silicate et à l'aluminate; l'acide carbonique de l'air intervient également dans la décomposition de ce sel. Cette analogie conduit à attribuer la formation de beaucoup de roches manganésiennes à une origine pareille.

L'analogie m'a paru plus frappante encore en constatant, par des essais sur plusieurs échantillons de peroxyde de manganèse cristallisé, que cet oxyde donne, par son lavage à l'eau distillée, une petite quantité de potasse; et aujourd'hui que nous savons qu'il existe un composé correspondant au manganésiate de potasse dans lequel l'oxyde de fer joue le rôle d'acide, il n'est pas indifférent de rechercher si la théorie de la décomposition des chlorures de fer par l'eau est la seule manière d'expliquer la formation du fer oligiste; si la formation de cet oxyde naturel ne se rattache pas à des réactions de la nature de celles que je viens de signaler.

Une première indication en faveur de cette opinion, c'est que j'ai constaté la présence d'un peu d'alcali dans le fer oligiste de l'île d'Elbe et d'autres provenances.

La potasse ou la soude paraissant donc avoir présidé à la plupart des formations par la voie humide, il conviendra de rechercher la présence de ces alcalis dans toutes les espèces minérales et particulièrement dans celles appartenant à des métaux dont les oxydes peuvent jouer le rôle d'acide. Il ne sera pas difficile ainsi de se rendre compte de la formation des calamines, de l'oxyde d'étain cristallisé naturel et même du chromate de plomb de Sibérie; le chromate de plomb est soluble dans un excès de chromate alcalin, et se sépare peu à peu de sa dissolution, en affectant une forme cristalline.

J'ai trouvé encore une puissante confirmation de mon opinion concernant l'intervention des alcalis dans la formation des roches, en reconnaissant que non-seulement les calcaires poreux ou compactes, ceux cristallisés, les dolomies et diverses pâtes siliceuses, contiennent un peu d'alcali; mais que la réaction alcaline se manifeste encore dans le talc, l'asbeste, l'émeri, l'émeraude, le sulfure d'antimoine, celui de molybdène, etc.

Si, d'un autre côté, nous supposons l'intervention de l'alcali combiné à de l'acide carbonique à l'état de bicarbonate, ou l'acide carbonique libre comme dissolvant, nous nous rendrons facilement compte de la formation des calcaires compactes par l'infiltration dans les craies de dissolutions de carbonate de chaux; enfin si, au lieu de carbonate de chaux, nous admettons que de la même manière le carbonate de magnésie pénètre dans la craie, nous arrivons à la formation de certaines dolomies.



NOTICE

Et analyses sur un hydrosilicate d'alumine trouvé à Montmorillon (Vienne),

PAR MM. DAMOUR ET SALVÉTAT.

Ce minéral se trouve en nids engagés dans une argile brunâtre des environs de Montmorillon (Vienne). Il a été envoyé à la Société géologique de France par M. Mauduyt, qui a désiré en connaître la composition. Le travail que nous venons présenter aujourd'hui a pour objet d'exposer les résultats de notre examen sur cette matière.

Le minéral de Montmorillon, très-tendre et savonneux au toucher, est complètement amorphe, et se laisse facilement égrener entre les doigts; sa couleur est le rose clair. Sans avoir les propriétés plastiques de l'argile, il se délaye dans l'eau avec une extrême facilité; il est infusible à la flamme du chalumeau. A la haute température produite dans les fours à porcelaine, il reste également infusible, et prend la blancheur et l'apparence du biscuit; il y acquiert assez de dureté pour rayer le verre.

Chauffé dans un tube, il laisse dégager beaucoup d'eau, perd sa couleur rose, et passe au blanc grisâtre.

A partir de la température de $+15$ degrés, la perte d'eau paraît être fractionnée; par une dessiccation à $+100$ degrés, il retient encore opiniâtrément $0,1512$ d'eau de combinaison.

Avec le sel de phosphore, il se dissout partiellement, et laisse un squelette volumineux de silice.

La dissolution de soude caustique lui enlève une petite quantité de silice gélatineuse.

L'acide chlorhydrique l'attaque partiellement, sans produire la moindre effervescence, et dissout ainsi de la chaux, de la magnésie, de la potasse, de l'alumine, de l'oxyde de fer et des traces de manganèse; la majeure partie de la matière reste insoluble et conserve sa couleur rose. Si, après ce traitement par l'acide, on fait bouillir la partie insoluble avec une lessive de soude caustique, on dissout une quantité considérable de silice. La partie insoluble dans la soude, étant traitée de nouveau par l'acide chlorhydrique, est décomposée complètement; la silice se sépare à l'état floconneux, et la liqueur retient le reste de l'alumine.

L'acide sulfurique, chauffé jusqu'au degré où il entre en vapeurs, décompose complètement le minéral, à un centième près; en versant de l'eau sur la matière ainsi attaquée, l'alcali et les autres

bases sont dissoutes, et il se dépose de la silice pure. La dissolution, séparée de la silice, donne, par l'ammoniaque, un précipité coloré par un peu d'oxyde de fer; la liqueur, séparée de l'alumine, est troublée par l'oxalate d'ammoniaque; le phosphate de soude y produit ensuite un trouble appréciable.

Un essai particulier pour examiner si le minéral contient de l'acide sulfurique a donné un résultat négatif.

Ces essais indiquent que ce minéral est essentiellement composé de silice, d'alumine et d'eau; il contient, en outre, de faibles quantités de chaux, de magnésie, de potasse et d'oxyde de fer et de manganèse.

La couleur rose particulière à cette substance nous paraît devoir être attribuée à une matière combustible.

Analyse.

Les différentes analyses de ce minéral ont été faites par des procédés variés, et toutes opérées sur 1 gramme de matière au moins.

A. Le minéral a été fondu avec quatre fois son poids de carbonate de soude bien sec; la matière a été reprise par l'eau et l'acide chlorhydrique; la silice a été séparée par une double évaporation à siccité; rougie et pesée, elle s'est dissoute en totalité dans une dissolution de soude caustique.

La liqueur, séparée de la silice, a été précipitée par l'ammoniaque et laissée en repos pendant vingt-quatre heures. Le dépôt de peroxyde de fer et d'alumine a été redissous sur le filtre même dans l'acide chlorhydrique étendu.

La liqueur a été sursaturée par la soude, qui a redissous l'alumine et laissé le peroxyde de fer avec une petite quantité de chaux et de magnésie, que l'alumine avait entraînée avec elle. Nous avons redissous ces matières dans l'acide chlorhydrique, précipité l'oxyde de fer par l'ammoniaque, et réuni la liqueur filtrée à celle qui contenait la majeure partie de la chaux et de la magnésie.

La dissolution alcaline d'alumine a été décomposée par l'acide chlorhydrique, et cette dernière séparée par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Le peroxyde de fer a été calciné et pesé; il s'est dissous intégralement dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Enfin, on a précipité successivement la chaux et la magnésie par l'oxalate et le phosphate d'ammoniaque; le phosphate ammoniacomagnésien a été lavé avec de l'eau légèrement ammoniacale.

B. Une décomposition de la substance par l'acide fluorhydrique nous a permis de doser facilement les alcalis qu'elle con-

tient. L'attaque a été faite dans un creuset de platine, et la dissolution évaporée à sec avec l'acide sulfurique; on a repris par l'eau, filtré et séparé l'oxyde de fer et l'alumine par l'ammoniaque, puis précipité la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

La liqueur, filtrée après l'élimination de la chaux, a été évaporée à siccité, et le résidu, chauffé au rouge, consistait en sulfates alcalins mêlés de sulfate de magnésie. Nous avons dissous ces sulfates dans l'eau et précipité par l'acétate de baryte; nous avons filtré, évaporé à sec et calciné, pour décomposer les acétates et les transformer en carbonates; ceux-ci ont été repris par l'eau; les carbonates alcalins se sont dissous, et la magnésie est restée sans se dissoudre avec le carbonate de baryte.

Les carbonates alcalins, transformés en chlorures, ont été pesés, et la potasse précipitée par le chlorure de platine.

La magnésie a été séparée, par l'acide sulfurique, du carbonate de baryte, avec lequel elle se trouvait mélangée; elle a été dosée à l'état de sulfate.

C. L'acide sulfurique bouillant, que l'on fait agir en excès et jusqu'à évaporation à siccité, offre un moyen fort simple d'analyser ces sortes de matières. Le minéral décomposé par ce moyen a été repris par l'eau; le dépôt, séparé par filtration, et qui consistait en silice, s'est dissous facilement dans la soude caustique employée en excès, à l'exception d'une faible quantité de sable, qui ne s'élevait qu'au 0,0140 du poids de la matière soumise à l'essai.

Le liquide alcalin, saturé par un acide, a donné la silice pure, qu'on a séparée par les procédés ordinaires, après l'évaporation à siccité répétée deux fois.

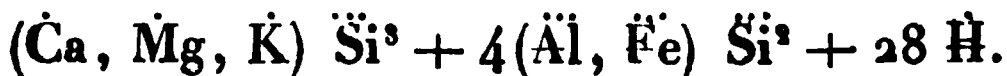
La moyenne de quatre analyses exécutées par M. Salvétat, selon ces divers procédés, présente les résultats qui suivent :

			Oxygène.	Rapport.
Silice.....	0,4940		0,2566	33
Alumine.....	0,1970	0,0920	0,0992	12
Oxyde ferrique.....	0,0081	0,0072		
Chaux.....	0,0150	0,0042	0,0077	1
Potasse.....	0,0150	0,0025		
Soude.....	traces.	"		
Magnésie.....	0,0027	0,0010		
Oxyde de manganèse...	traces.	"		
Eau.....	0,2567		0,2282	28
	<u>0,9884</u>			

Trois analyses faites par M. Damour ont donné en moyenne :

			Oxygène.	Rapport.
Silice.....	0,5004		0,2599	33
Alumine.....	0,2016	0,0942	0,0963	12
Oxyde ferrique.....	0,0068	0,0021		
Chaux.....	0,0146	0,0041	0,0071	1
Potasse.....	0,0127	0,0021		
Magnésie.....	0,0023	0,0009		
Oxyde de manganèse..	traces.	"		
Eau.....	0,2600		0,2311	28
	<u>0,9984</u>			

L'oxygène des bases à 1 atome, comparé à l'oxygène des bases à 3 atomes, de l'eau et de la silice, présente à peu près les rapports : 1 : 12 : 28 : 33 ; ce qui permet de construire la formule



En calculant les proportions relatives des divers éléments de ce minéral, d'après la formule qui précède, et, pour simplifier, remplaçant la magnésie et la potasse par une quantité équivalente de chaux, on trouve les nombres suivants :

		En 10000 ^{es} .	Oxygène.
11 atomes de silice.....	635041	0,5111	0,2655
4 atomes d'alumine...	256932	0,2068	0,0965
1 atome de chaux.....	35602	0,0287	0,0080
28 atomes d'eau.....	314944	0,2534	0,2252
	<u>1242519</u>	<u>1,0000</u>	

On voit que ces nombres se rapprochent beaucoup de ceux qu'on obtient par l'analyse ; nous pensons donc que la formule générale



est celle qui permet de reproduire le mieux les résultats de nos analyses.

Nous avons indiqué que cette substance perdait, sous l'influence d'une dissolution faible de soude caustique, une petite quantité de silice gélatineuse, et qu'après avoir été décomposée par une ébullition avec l'acide sulfurique et traitée par l'eau, elle laissait déposer de la silice mêlée d'un peu de sable insoluble dans la soude caustique. Ce sable et cette petite quantité de silice géla-

tineuse nous paraissent constituer ici un mélange plutôt qu'une combinaison ; et il convient de ne les point faire entrer dans la formule qui représente la composition du minéral. Nous avons trouvé, d'une part, 0,0320 de silice gélatineuse et 0,0140 de sable, ou 0,0460 de silice étrangère à la constitution du minéral. Cette quantité de silice contient 0,0238 d'oxygène. Si donc on retranche du poids total indiqué pour la silice dans les analyses exposées ci-dessus, la formule que nous avons donnée plus haut devient ainsi



et c'est cette dernière qui nous paraît représenter le mieux la constitution du minéral de Montmorillon.

Ce minéral serait ainsi composé de 1 atome de bisilicate de chaux et de 4 atomes de bisilicate d'alumine renfermant 28 atomes d'eau.

M. Berthier a analysé depuis longtemps deux substances qui offrent, avec celle qui nous occupe, beaucoup d'analogie : l'une trouvée à Confolens (Charente), l'autre à Saint-Sever (Landes) [1].

L'halloysite de Confolens lui a donné les résultats suivants :

			Oxygène.	Rapport.
Silice.....	0,495		0,2571	18
Alumine.....	0,180		0,0841	6
Magnésie.....	0,021	0,0081	0,0140	1
Chaux.....	0,021	0,0059		
Eau.....	0,280		0,2488	18
	<u>0,997</u>			

qui conduisent à la formule générale



M. Adam a bien voulu permettre à l'un de nous d'examiner, dans sa collection, un échantillon du minéral de Confolens : les caractères de cet échantillon sont identiques à ceux de la substance envoyée par M. Mauduyt, et se rapportent entièrement à la description qu'en donne M. Berthier. Ces matières nous semblent constituer une seule et même espèce.

D'ailleurs, les différences qui ressortent de la composition chimique sont plus apparentes que réelles ; le même silicate alumineux se trouve dans les deux matières. La première renferme 1 seul

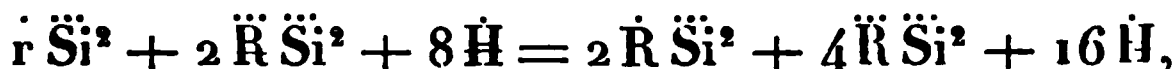
(1) BERTHIER, *des essais par la voie sèche*, tome I, page 58.

atome de bisilicate de chaux; la seconde en renferme 2 : la première renferme 28 atomes d'eau, la seconde en renferme 36. Ne serait-il pas possible que le premier terme ne fût pas partie essentielle du minéral? ne pourrait-il pas être à l'état de simple mélange?

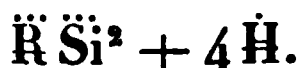
En éliminant le premier terme, la formule générale du minéral de Montmorillon devient..... $\ddot{R}\ddot{Si}^2 + 7H$;
celle du minéral de Confolens..... $\ddot{R}\ddot{Si}^2 + 9H$.
L'un et l'autre, desséchés à $+100$ degrés, deviennent $\ddot{R}\ddot{Si}^2 + 4H$, ainsi que l'établissent les résultats suivants, fournis par M. Berthier dans l'analyse de l'halloysite de Confolens, séchée à $+100$ degrés :

			Oxygène.	Rapport.
Silice.....	0,5750		0,2990	18
Alumine	0,2080		0,0970	6
Chaux	0,0240	0,0070	0,0160	1
Magnésie.....	0,0240	0,0090		
Eau	0,1540		0,1370	8
	<u>0,9850</u>			

Ces résultats conduisent à la formule générale



ou, en supprimant le premier terme,



Un gramme de la substance de Montmorillon, conservé pendant quelques jours à la température de $+15$ degrés dans une atmosphère dont l'état hygrométrique ne pouvait être affecté de variations sensibles, a perdu :

De $+15^\circ$ à 100°	0,1055 = 12 atomes d'eau
De $+100^\circ$ au rouge.....	0,1512 = 16
	<u>0,2567 = 28</u>

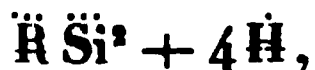
en sorte que la constitution du minéral, étant desséchée à $+15$ degrés, se représente ainsi



Après une dessiccation à $+100$ degrés, cette formule devient



En supprimant le premier terme, on arrive à la formule plus simple



exactement comme pour le minéral de Confolens.

Nous avons cherché, par l'expérience, à séparer du bisilicate d'alumine hydraté le bisilicate des bases à 1 atome, et quoique nous n'ayons pu effectuer cette séparation sans altérer un peu le silicate alumineux lui-même, nous avons pu admettre comme vraisemblable l'hypothèse que les deux silicates sont à l'état de mélange. Il suffit en effet, ainsi que nous l'avons observé, de traiter la substance par l'acide chlorhydrique, pour séparer toute la chaux, toute la magnésie et toute la potasse. On enlèvera bien, il est vrai, une certaine quantité d'alumine, mais l'analyse indique que le résidu insoluble ne renferme plus qu'un bisilicate alumineux de la formule



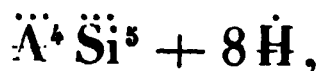
Le minéral de Saint-Sever, connu généralement sous le nom de *lenzinite*, a présenté à M. Berthier la composition suivante :

Silice.....	0,5000
Alumine.....	0,2200
Eau.....	0,2600
	<hr/>
	0,9800

composition qui se rapproche beaucoup de celle que nous avons trouvée sur la substance de Montmorillon. Cependant M. Malaguti analysant la *collyrite* de Saint-Sever, après l'avoir séchée à + 100 degrés, et traitée successivement par l'acide sulfurique et par la potasse caustique, a trouvé que ce minéral renfermait :

		Oxygène.	Rapport.
Silice.....	0,4039	0,209	15
Alumine.....	0,3684	0,172	12
Chaux et magnésie....	0,0174	"	
Eau.....	0,1298	0,115	8
Résidu insoluble.....	0,0917		
	<hr/>		
	1,0112		

Ces nombres conduisent à la formule générale



qui est assez compliquée. Mais si l'on traite le minéral par une dissolution dans le soude caustique, on enlève assez de silice

gélatinense (0,0320) pour que la constitution du minéral puisse être représentée par



formule simple, différente de celle que nous trouvons pour les substances de Montmorillon et de Confolens, mais rappelant la composition que MM. Brongniart et Malaguti ont assignée au kaolin normal.

Nous pouvons donc, d'après ce qui précède, pouvoir rapporter la substance trouvée à Montmorillon à la famille des halloysites ; elle paraît être identique au minéral de Confolens, décrit et analysé par M. Berthier.

Mais il est prudent de la séparer de la substance de Saint-Sever, à laquelle on pourrait conserver le nom de *lenzinite*.

Il est très-probable, ainsi que plusieurs minéralogistes l'ont déjà fait observer, que, parmi ces matières amorphes, voisines des argiles, il existe plusieurs composés très-distincts : la silice, l'alumine et l'eau qui les constituent essentiellement, peuvent, en effet, s'unir en proportions variées. Il serait donc intéressant d'étudier, avec toutes les précautions nécessaires pour éliminer les mélanges, la composition des hydrosilicates alumineux, et de bien constater la position géologique de chacune de ces substances, qui, en général, se rencontrent assez fréquemment dans le règne minéral.

— SEPTEMBRE 1847.

OBSER

5575/2000

MÉMOIRE SUR L'ÉLASTICITÉ ET LA COHÉSION DES PRINCIPAUX TISSUS DU CORPS HUMAIN ;

PAR M. G. WERTHEIM.

(Présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 28 décembre 1846.)

Dans les recherches qui font l'objet de ce Mémoire, je ne me suis occupé que des propriétés purement mécaniques des parties constituantes du corps humain. Toutes les modifications que la force vitale peut apporter à l'action des forces moléculaires sont donc restées en dehors de nos considérations.

Malgré cette restriction, l'étude des propriétés mécaniques de ces substances ne semble pas devoir être sans utilité, même au point de vue de la pratique. En effet, dans la chirurgie, dans l'orthopédie, et dans la médecine légale, il se présente beaucoup de cas où il serait important de pouvoir déterminer quelles forces extérieures on peut appliquer sans danger aux parties dures ou molles du corps ; quelles sont les extensions ou les flexions qu'on peut faire subir à ces parties ; si une force donnée a pu ou a dû produire une rupture ; et, enfin, quelle peut être l'influence du sexe, de l'âge, etc.

Mais en dehors de ces applications pratiques, l'étude de l'élasticité dans ces tissus me semblait offrir un intérêt théorique. On sait, par les expériences de M. Weber (*Annales de Poggendorff*, tome LIV, page 1), que la loi de proportionnalité entre les tensions et les allongements n'est pas rigoureusement vraie pour certains corps d'origine organique, tels que les fils de soie. M. Weber fait remarquer que l'on n'a généralement soumis à l'expérience que des corps doués d'un coefficient d'élasticité très-élevé, et que les allongements élastiques de ces corps sont trop petits pour qu'on puisse en déduire les lois générales. En effet, ce physicien a observé que, dans la soie,

les allongements ou les raccourcissements correspondant à une augmentation ou diminution de la charge ne se font pas instantanément, mais qu'il faut distinguer l'effet primaire et instantané de l'effet secondaire, qui se continue pendant un assez long intervalle de temps.

L'élasticité des tissus qui composent le corps humain n'a pas encore été spécialement étudiée, mais il existe quelques expériences sur leur cohésion.

Musschenbroek (*Introductio ad Philosophiam naturalem*, tome I, page 460) a recherché la cohésion des peaux et des os de différents animaux. Voici les résultats de ses expériences :

SUBSTANCES .	côté de la section carrée (en pouces rhénans).	CHARGE produisant la rupture (en livres).
Ivoire.....	0,17	470
Os de bœuf.....	0,2	210
Dent de morse.....	0,2	163
Corne de bœuf.	0,2	350
Baleine	0,2	300

Clifton Wintringham et Hales (ALB. AB HALLER, *De partium humani corporis præcipuarum fabricâ, et functionibus*; Berne, 1777, tome I, pages 142 et 244) ont déterminé la résistance que les vaisseaux opposent à la rupture par extension, extension qu'ils produisaient, soit par une colonne de mercure ou d'eau, soit par la compression de l'air. Mais les épaisseurs des parois n'étant pas données dans ces expériences, on ne peut en déduire la résistance par millimètre carré de section.

Toutefois il en résulte que la résistance de l'aorte est à celle de l'artère splénique comme 1000 à 1302 ou à 1319; qu'en général les troncs des artères sont plus faibles que leurs branches et que les veines se distendent plus que les artères.

artères, et se rompent moins facilement malgré le peu d'épaisseur de leurs parois. Haller fait aussi remarquer que les parois des veines ont un poids spécifique un peu plus élevé que celles des artères, et que la densité des artères augmente avec l'âge, tandis que celle des veines diminue. Dans ces derniers temps, MM. Valentin, Otz et Henzi (VALENTIN, *Physiologie de l'homme*; Brunswick, 1844, tome I, page 34) ont soumis des muscles, des tendons, des nerfs et des veines à des expériences d'allongement et de rupture. Ces auteurs ont trouvé en moyenne les nombres suivants :

Substances.	Charge produisant la rupture en kilogr. par millimètre carré de section.
Nerfs cutanés de la cuisse. . . .	1,4544
Muscle couturier.	0,1815
Veine crurale	0,4032
Tendons.	2,6172

Pour mes expériences, on a choisi des cadavres frais de l'un et de l'autre sexe, et depuis l'âge de un an jusqu'à l'âge de soixante-quatorze (1). Dans chaque sujet, j'ai pris des parties de la plus grande longueur possible, et qui présentaient sensiblement les mêmes dimensions transversales dans toute leur longueur. J'ai déterminé immédiatement les densités par la balance hydrostatique, et après avoir encasté chaque partie, j'ai mesuré au moyen du cathétomètre la distance de deux points de repère placés en haut et en bas, d'abord sous l'action d'une charge, et ensuite sans charge.

Pour reconnaître l'influence du temps, une première mesure a été prise immédiatement après l'enlèvement de la charge, et plusieurs autres à des intervalles égaux. En opérant de la même manière, j'ai graduellement augmenté les

(1) Je dois à l'obligeance de MM. les docteurs Martin et Gruby la plupart des parties sur lesquelles j'ai opéré.

poids jusqu'à la rupture. J'avais d'abord l'intention de faire les expériences sur les os de la même manière que sur les parties molles du corps, c'est-à-dire de soumettre des os entiers à l'allongement et à la rupture, et j'avais choisi à cet effet le péroné comme un des os les plus longs et les plus droits ; mais ici se présentait la difficulté de fixer ces os d'une manière convenable. Lorsqu'on essaye de les retenir simplement par leurs condyles, on trouve que, déjà sous un poids de 140 kilogrammes, ces condyles se détachent de la substance compacte de l'os. Cette charge ne produit encore qu'un très-petit allongement dans le corps de l'os, et elle est de beaucoup inférieure à celle qu'il faudrait pour rompre le péroné lui-même dans le sens de sa longueur. Lorsqu'on veut serrer l'os dans des étaux, on voit qu'il s'écrase, et se fendille sous une pression relativement petite. Comme il serait, en outre, difficile de mesurer l'épaisseur moyenne de la partie compacte pour ramener les résultats à l'unité de surface, j'ai préféré n'employer que des bandes minces, droites, et bien calibrées, qui avaient été sciées dans la partie compacte du fémur et du péroné. Ces bandes ont été soumises à des expériences d'allongement et de rupture, et les résultats trouvés pourront servir à calculer les résistances élastiques et absolues que les os de formes et de dimensions données peuvent opposer aux forces extérieures, que ces forces agissent dans le sens de la longueur, ou bien, comme cela a lieu ordinairement, suivant une direction perpendiculaire à celle-ci. Les détails de ces expériences sont contenus dans le tableau joint à ce Mémoire : on y verra que, pour les os, les allongements sont sensiblement proportionnels aux charges ; ils se comportent donc comme les corps anorganiques. Cela a lieu surtout lorsque les os ont été préalablement bien séchés ; dans les os frais, les coefficients d'élasticité vont un peu en augmentant avec les charges ; les allongements n'augmentent pas aussi rapidement que ceux-ci, mais

dans un rapport un peu moindre. Toutefois les différences sont peu considérables. Il n'en est plus de même pour les parties molles du corps : ici nous devons remarquer avant tout que les contractions secondaires observées par M. Weber sur des fils de soie ont lieu également dans toutes les parties qui contiennent une grande quantité d'humidité, mais qu'elles deviennent moins sensibles à mesure que ces substances se dessèchent. Ces raccourcissements secondaires n'ont été, en général, que de quelques dixièmes de millimètre dans le premier quart d'heure après l'enlèvement de la charge.

La rapidité avec laquelle ces corps se dessèchent, et la difficulté de décider si ces raccourcissements secondaires proviennent du desséchement, ou si elles sont inhérentes à la nature même de ces substances, m'ont obligé à ne prendre en considération, dans ce travail, que les allongements et les contractions qui ont lieu dans les premières minutes après qu'on a posé ou enlevé la charge.

Les allongements ainsi observés sont loin d'être proportionnels aux charges. Si l'on construit une ligne ayant pour abscisses les charges successives, et pour ordonnées les allongements correspondants, on trouve, non pas une ligne droite comme dans les corps anorganiques, mais une courbe qui se rapproche beaucoup d'une hyperbole dont le sommet serait placé à l'origine des coordonnées.

L'équation de cette courbe étant

$$y^2 = ax^2 + bx,$$

y devient $= 0$ pour $x = 0$, et l'on détermine, pour chaque partie soumise à l'expérience, les valeurs de a et b , au moyen de deux valeurs correspondantes de x et y .

J'ai ordinairement déterminé ces constantes au moyen du plus petit et du plus grand allongement mesuré; et en calculant les allongements intermédiaires avec la formule trouvée, on voit qu'ils se rapprochent assez des résultats de l'expérience pour qu'on puisse regarder ces formules comme

la véritable expression de la marche de l'élasticité. On aurait pu rendre cet accord plus parfait encore en calculant les constantes au moyen de la méthode des moindres carrés (1). Toutefois, lorsqu'on arrive à de très-grands allongements, comme cela a lieu pour quelques vaisseaux, les résultats de l'expérience cessent de s'accorder avec la formule : ils sont de beaucoup inférieurs aux allongements déduits de ceux que l'on obtient avec de petites charges.

Dans ces cas, nous avons seulement donné les résultats de l'expérience sans les comprendre dans les calculs ultérieurs. Ces anomalies peuvent provenir, ou bien d'un véritable changement dans la forme de la courbe, ou bien, ce qui est plus probable, de ce que les contractions secondaires augmentent avec la grandeur de l'allongement ; de sorte que pour retrouver la forme de la courbe, il faudrait avoir l'allongement total, c'est-à-dire la somme des allongements primaires et secondaires.

Il paraît que cette différence entre les parties molles du corps humain et entre les autres corps solides provient surtout de l'humidité contenue dans les premières. En effet, les expériences font voir que le coefficient b diminue à mesure que les parties se dessèchent. Ainsi, un tendon desséché à l'air se comporte sensiblement comme un os frais, un nerf desséché comme un tendon frais, et l'on voit que, par une parfaite dessiccation, b deviendra $= 0$, y proportionnel à x , et qu'alors ces substances rentrent dans la loi d'allongement des autres corps solides.

Quant au coefficient d'élasticité, on peut déterminer celui d'un corps anorganique, d'un bois ou d'un os, au moyen d'une seule expérience d'allongement ; car de l'al-

(1) En comparant, dans le tableau des allongements, les résultats du calcul à ceux de l'expérience il faut avoir égard à ce que les expériences faites sur une petite longueur, et qui ont été ramenées par le calcul à 1 mètre de longueur, trouvent ainsi augmentées dans le même rapport.

longement élastique produit par une charge donnée, on déduit immédiatement la charge qui aurait doublé la longueur d'un prisme ayant une section égale à l'unité de surface, si un tel allongement élastique était possible. La même définition du coefficient d'élasticité peut encore s'appliquer aux corps dont nous nous occupons; seulement il faut, pour le déterminer, faire deux expériences d'allongement avec deux charges différentes, ramener les charges et les allongements à l'unité de section et de longueur, en déduire les valeurs de a et b , et après avoir, dans la formule trouvée, fait $y = 1$, résoudre l'équation du second degré. a et b étant toujours positifs, on ne peut trouver qu'une seule racine positive, qui représente, par conséquent, le coefficient d'élasticité. Dans le calcul de la charge supportée, dans chaque cas, par millimètre carré de section, on a eu égard à la contraction transversale qui a lieu par suite de l'allongement permanent.

Les considérations précédentes ne s'appliquent qu'à l'allongement élastique, c'est-à-dire à cette partie de l'allongement qui disparaît avec l'enlèvement de la charge. Les allongements permanents se font comme dans les corps anorganiques, et augmentent de même avec les charges et avec le temps pendant lequel elles agissent.

Toutes ces expériences n'ayant pu être faites que trois ou quatre jours après la mort des sujets, on pouvait craindre que la décomposition, déjà commencée, n'eût profondément altéré les tissus. Il était donc indispensable de faire une expérience comparative. Un chien de Terre-Neuve fut tué à cet effet; après avoir immédiatement pris un muscle, un tendon, un nerf, une veine et une artère du côté droit, nous avons laissé ce chien pendant cinq jours dans des conditions analogues à celles dans lesquelles les cadavres se trouvent ordinairement, et nous avons ensuite repris les mêmes parties dans le côté gauche. Ces expériences ont donné les résultats suivants :

PARTIES EXAMINÉES.	IMMÉDIATEMENT APRÈS LA MORT.			CINQ JOURS APRÈS LA MORT.		
	Densité.	Coeffic. d'élasti- cité.	Cohésion.	Densité.	Coeffic. d'élasti- cité.	Cohésion.
Muscle sterno-mastoldien.....	1,060	1,425	0,124	1,059	1,234	0,061
Tendon du tibial externe.....	1,136	"	5,061	1,132	166,969	6,000
Nerf pneumo-gastrique.....	1,016	17,768	0,732	1,024	26,453	1,450
Artère carotide primitive.....	1,077	"	0,364	1,039	"	0,512
Veine jugulaire externe.....	1,045	"	0,363	1,042	"	0,505

On voit que la densité n'a, en général, que légèrement diminué par suite de la conservation du cadavre, et que les muscles seuls présentent une diminution notable dans leur coefficient d'élasticité et dans leur cohésion. La cohésion des autres tissus se trouve même avoir augmenté, probablement par suite d'une légère dessiccation. En effet, la comparaison des sections transversales contenues dans le tableau joint à ce Mémoire fait voir qu'une contraction transversale a eu lieu. On y verra de même que les allongements de la veine et de l'artère, dont les coefficients d'élasticité n'ont pas pu être calculés, ne se trouvent pas non plus sensiblement changés.

Il résulte donc de ces expériences que, pour tous les tissus, excepté les muscles, on peut admettre les chiffres que nous avons trouvés; mais que, pour ces derniers, il faut multiplier les coefficients d'élasticité par le nombre 1,15, et les cohésions par 1,44, pour trouver l'élasticité et la cohésion des parties fraîches. Toutefois, ces coefficients de correction n'ayant été déduits que d'une seule expérience, nous allons donner dans le tableau suivant les chiffres non corrigés, tels qu'ils résultent des expériences.

J'espère que ces recherches, tout incomplètes qu'elles soient, pourront attirer sur cette question l'attention d'observateurs plus à même de la traiter dans toute sa généralité, en déterminant la quantité d'eau contenue dans chaque partie, et en faisant un plus grand nombre de sujets, et à différencier les résultats à la mort.

Voici ma

liste des résultats de mes expériences :

Je crois pouvoir tirer de mes expériences les conclusions suivantes :

1°. Le poids spécifique des tendons, des muscles et des veines diminue avec l'âge ; le même changement ne s'observe d'une manière constante, ni dans les os, ni dans les nerfs, ni dans les artères. Dans ces dernières, le poids spécifique augmente même d'une manière sensible, par suite de l'épaississement et de l'ossification des parois. La substance compacte des os des femmes paraît avoir un poids spécifique moindre que celle des os des hommes.

2°. Les tissus osseux s'allongent sensiblement suivant la loi de la proportionnalité aux charges, c'est-à-dire de la même manière que les corps anorganiques et les bois. Donc, si l'on prend les charges pour abscisses, et les allongements correspondants pour ordonnées, la ligne qui représente la marche des allongements est une droite. Il n'en est pas de même pour les parties molles du corps dans leur état naturel d'humidité; la loi de leurs allongements est représentée par une courbe qui se rapproche beaucoup d'une hyperbole dont le sommet serait placé à l'origine des coordonnées.

3°. Lorsque les allongements élastiques et permanents deviennent très-grands, comme cela a lieu pour les vaisseaux, les allongements élastiques s'accroissent dans un rapport beaucoup moindre. Cela tient probablement à la grandeur des allongements secondaires qu'il faudrait ajouter aux allongements primaires pour les faire rentrer dans la loi générale.

4°. En conservant pour le coefficient d'élasticité des parties molles la définition qui est généralement adoptée pour celui des métaux, on peut en déterminer la valeur dans chaque cas, par la résolution d'une équation du second degré.

5°. Les coefficients d'élasticité des os, des tendons et

des nerfs paraissent augmenter avec l'âge; tandis que celle des muscles diminue considérablement.

6°. Lorsqu'on range les différents tissus suivant la grandeur de leur coefficient d'élasticité, ou suivant celle de leur cohésion, on obtient, dans l'un et l'autre cas, la série suivante : os, tendons, nerfs, muscles, veines, artères.

7°. La cohésion diminue avec l'âge.

8°. Les troncs nerveux ont, à section égale, une cohésion plus faible que leurs branches immédiates, et celles-ci une cohésion inférieure à celle des nerfs cutanés; de sorte que cette propriété paraît augmenter à mesure que le diamètre diminue.

9°. Par la dessiccation, toutes les parties augmentent d'élasticité et de cohésion, les excentricités de leurs hyperboles diminuent, et ces courbes se rapprochent de plus en plus d'une droite qui est, pour ainsi dire, la limite de toutes les hyperboles correspondantes aux différents degrés de dessiccation d'une même substance.

Tableau des expériences d'allongement sur les différents tissus. (Suite.)

Tableau des expériences d'allongement sur les différents tissus. (Suite.)

TENDON du muscle :	SEXE.	AGE.	POIDS absolu.	POIDS spécifique.	LONGUEUR.	SECTION.	CHARGE.	L'.	L.	ALLONGEMENT	
										observé.	calculé.
2°. Expériences sur les tendons.											
Plantaire grêle..	Féminin.	21 ans.	0,232	1,115	270	0,771	1,30	246,85	243,52	13,66	13,66
							2,59	249,10	243,72	22,08	23,08
							3,89	251,19	243,78	30,41	30,73
							5,19	253,67	243,72	40,83	41,45
							6,48	256,57	244,28	50,48	50,48
							10,38		Rupture.		
Plantaire grêle..	Masculin.	35 ans.	0,449	1,125	280	1,425	0,70	221,33	219,46	8,52	8,52
							1,40	222,65	219,48	14,45	13,35
							2,10	223,69	219,62	18,53	18,50
							3,51	226,11	219,70	28,72	28,72
							4,91		Rupture.		
Long fléchisseur propre du gros orteil.....	Masculin.	35 ans.	4,599	1,132	217	18,722	0,27	134,52	134,16	2,68	2,68
							0,54	134,85	134,14	5,29	4,80
							1,08	135,35	134,14	9,02	9,02

Tableau des expériences d'allongement sur les différents tissus. (Suite.)

TENDON du muscle :	SEXE.	AGE.	POIDS absolu.	POIDS spécifique.	LONGUEUR.	SECTION.	CHARGE.	L'.	L.	ALLONGEMENT	
										observé.	calculé.
20. Expériences sur les tendons.											
J. fléchisseur propre du gros orteil, un peu desséché	Masculin.	35 ans.	"	"	"	"	0,54 1,08 1,50	135,64 136,07 136,76	135,18 135,21 135,42	3,40 6,36 9,89	3,40 6,36 8,65
	Masculin.	35 ans.	"	"	"	"	0,54 1,08 1,76 4,11	135,10 135,48 136,23	134,70 134,69 134,83	2,97 5,86 10,38	2,97 5,86 10,19
									Rupture.		
Plantaire grêle..	Masculin.	40 ans.	0,482	1,124	234	1,832	0,55 1,10 1,65 2,20 2,75 7,10	185,59 186,42 187,23 187,99 188,86	184,38 184,38 184,42 184,50 184,54	6,56 11,06 15,23 18,92 23,37	6,56 10,92 15,11 19,26 23,37
									Rupture.		
Plantaire grêle..	Féminin.	70 ans.	0,488	1,114	267	1,603	0,62	239,47	237,27	9,24	7,41

Tableau des expériences d'allongement sur les différents tissus. (Suite.)

TENDON du muscle :	SEXE.	AGE.	POIDS absolu.	POIDS spécifique.	LONGUEUR.	SECTION.	CHARGE.	L.	L.	ALLONGEMENT	
										observé.	calculé.
20. Expériences sur les tendons.											
Plantaire grêle..	Féminin.	70 ans.	0,488	1,114	267	1,603	1,24	240,21	237,43	11,68	11,68
							1,87	242,00	238,09	16,43	15,70
							2,50	242,98	238,16	20,25	19,59
							3,12	243,87	238,31	23,36	23,36
							3,74	244,69	238,28	26,93	27,10
							5,61			Rupture.	
Pantaire grêle..	Masculin.	74 ans.	0,526	1,105	305	1,561	1,00	276,13	273,02	11,39	11,39
							1,50	277,24	273,15	14,97	14,59
							2,00	278,15	273,14	18,34	17,55
							2,50	278,88	273,23	20,68	20,39
							3,25	280,22	273,20	25,70	24,49
							4,00	280,96	273,18	28,48	28,48
							5,39			Rupture.	
Tibial externe d'un chien, im- médiat. après la mort.....	0,795	1,136	161	4,347	5,061			Rupture.	

Tableau des expériences d'allongement sur les différents tissus. (Suite.)

MUSCLE :	SEXE.	AGE.	POIDS absolu.	POIDS spécifique.	LONGUEUR.	SECTION.	CHARGE.	L'.	L.	ALLONGEMENT	
										observé.	calculé.
30. Expériences sur les muscles.											
Couturier.....	Masculin.	1 an.	3,135	1,071	151	19,39	0,030	128,32 130,66	124,44 124,83	31,29 47,02	31,01 47,02
							0,070	Rupture.			
Couturier.....	Féminin.	21 ans.	48,560	1,049	372	124,46	0,008	284,76	281,29	12,34	12,34
							0,024	292,44	283,58	31,24	31,24
							0,040	Rupture.			
Couturier.....	Masculin.	30 ans.	137,500	1,058	419	310,17	0,003	273,46	269,76	13,72	13,72
							0,006	277,12	270,43	24,74	22,80
							0,010	282,07	272,35	35,69	34,42
							0,013	284,83	273,00	43,33	45,28
							0,016	288,55	274,40	51,57	51,57
							0,026	Rupture.			
Couturier.....	Féminin.	60 ans.	37,348	1,040	392	91,61					
Couturier.....	Masculin.	74 ans.	102,505	1,045	273	359,30	0,003	208,16	205,24	14,23	14,23

Tableau des expériences d'allongement sur les différents tissus. (Suite.)

MUSCLE :	SEXE.	AGE.	POIDS absolu.	POIDS spécifique.	LONGUEUR.	SECTION.	CHARGE.	L'.	L.	ALLONGEMENT	
										observé.	calculé.
30. Expériences sur les muscles.											
uturier.....	Masculin.	74 ans.	102,505	1,045	273	359,30	0,006	210,72 215,61 220,92	205,13 207,36 210,64	27,25 39,79 48,80	25,83 37,33 48,80
							0,017			Rupture.	
Sterno - mastoi - dien d'un chien, immédiat. après la mort.....			37,845	1,060	302	118,22	0,0085	166,39	164,92	8,913	8,913
							0,0170	168,20	165,71	15,026	15,15
							0,0256	169,56	166,18	20,341	21,29
							0,0342	171,28	166,86	26,489	27,37
							0,0430	173,65	167,79	34,925	33,56
							0,0517	174,78	168,08	39,862	39,67
							0,0694	177,91	169,16	51,726	52,09
							0,0872	180,90	169,93	64,555	64,55
							0,1238			Rupture.	

Tableau des expériences d'allongement sur les différents tissus. (Suite.)

MUSCLE :	SEXE.	AGE.	POIDS absolu.	POIDS spécifique.	LONGUEUR.	SECTION.	CHARGE.	L'.	L.	ALLONGEMENT	
										observé.	calculé.
3°. Expériences sur les muscles.											
Sterno-mastoïd. du même chien, 5 jours après la mort	31,138	1,059	246	. 119,52	0,0084 0,0168 0,0252 0,0339 0,0425 0,0511 0,0597 0,0861	163,44	162,24	7,396	7,396
								165,15	162,68	15,183	14,21
								166,77	163,04	22,877	21,02
								169,59	164,52	30,817	28,06
								170,79	164,82	36,221	35,02
								171,97	165,04	41,989	41,989
								173,30	165,29	48,460	48,95
								Rupture.			
4°. Expériences sur les nerfs.											
NERF :											
Poplité interne.	Féminin.	21 ans.	3,289	1,038	232	13,66	0,146 0,292	182,33 183,54	174,22 174,49	46,61 52,01	" "

Tableau des expériences d'allongement sur les différents tissus. (Suite.)

NERF :	SEXE.	AGE.	POIDS absolu.	POIDS spécifique.	LONGUEUR.	SECTION.	CHARGE.	L'.	L.	ALLONGEMENT	
										observé.	calculé.
4°. Expériences sur les nerfs.											
Crotaphé interne.	Féminin.	21 ans.	3,289	1,038	232	13,66	0,438	185,50	174,53	63,05	"
							0,584	187,17	174,57	72,41	"
							0,769	Rupture.			
Sciatique	Masculin.	35 ans.	6,359	1,071	260	22,84	0,219	254,64	251,02	14,42	14,42
							0,438	257,30	251,35	23,67	24,10
							0,657	262,62	254,12	33,45	33,45
							0,963	Rupture.			
Tibial postérieur	Masculin.	35 ans.	2,293	1,040	240	9,19	0,218	181,83	178,81	16,89	"
							1,959	Rupture.			
Sciatique	Féminin.	21 ans.	8,274	1,030	278	28,90	0,035	227,58	226,75	3,66	3,66
							0,104	230,10	227,41	11,83	10,52
							0,173	232,67	228,36	18,87	17,10
							0,242	234,44	228,89	24,25	24,25
							0,900	Rupture.			

Tableau des expériences d'allongement sur les différents tissus. (Suite.)

NERF :	SEXE.	AGE.	POIDS absolu.	POIDS spécifique.	LONGUEUR.	SECTION.	CHARGE.	L'.	L.	ALLONGEMENT		
										observé.	calculé.	
4°. Expériences sur les nerfs.												
Tibial postérieur	Masculin.	40 ans.	3,281	1,041	224	7,859	0,150	190,98	183,58	7,38	7,38	
							0,300	192,16	189,65	13,23	13,16	
							0,450	193,35	189,67	19,40	18,87	
							0,600	194,45	189,67	25,20	24,56	
							0,750	195,47	189,66	30,64	30,24	
							0,900	196,33	189,52	35,91	35,91	
							1,050	199,83	192,83	36,91	41,58	
							1,300	Rupture.				
Sciatique	Féminin.	60 ans.	7,885	1,028	340	22,56	0,100	254,85	251,98	11,39	11,39	
							0,200	257,41	252,70	18,64	19,18	
							0,300	259,70	252,67	27,82	26,73	
							0,400	261,31	252,67	34,19	34,19	
							0,800	Rupture.				
							0,071	193,50	191,73	9,23	9,23	
							0,141	194,56	191,78	14,50	13,64	
							0,212	195,46	191,81	19,03	17,48	
Cutané péronier	Féminin.	70 ans.	0,181	1,052	243	0,708	0,071	193,50	191,73	9,23	9,23	
							0,141	194,56	191,78	14,50	13,64	
							0,212	195,46	191,81	19,03	17,48	

Tableau des expériences d'allongement sur les différents tissus. (Suite.)

NERF :	SEXE.	AGE.	POIDS absolu.	POIDS spécifique.	LONGUEUR.	SECTION.	CHARGE.	L'.	L.	ALLONGEMENT	
										observé.	calculé.
4°. Expériences sur les nerfs.											
Nerve péronier	Féminin.	70 ans.	0,181	1,052	243	0,708	0,282	196,21	191,91	22,41	20,98
							0,353	196,93	192,01	25,62	24,36
							0,424	197,61	192,10	28,68	27,65
							0,494	198,20	192,10	31,75	30,82
							0,565	198,69	192,16	33,98	33,98
							1,412	204,18	192,48	60,79	70,21
Sciatique	Masculin.	74 ans.	12,450	1,014	301	40,79	3,530			Rupture.	
							0,100	187,98	185,75	12,00	12,00
							0,200	189,80	185,75	21,57	19,71
							0,300	191,05	185,75	28,53	27,09
							0,400	192,63	185,95	35,92	34,35
							0,500	193,60	185,88	41,55	41,55
Tibial postérieur	Masculin.	74 ans.	4,107	1,041	383	10,301	0,590			Rupture.	
							0,100	337,90	334,47	10,25	10,25
							0,200	340,28	334,88	16,13	15,11
							0,300	342,28	335,27	20,91	19,22

Tableau des expériences d'allongement sur les différents tissus. (Suite.)

NERF :	SEXE.	AGE.	POIDS absolu.	POIDS spécifique.	LONGUEUR.	SECTION.	CHARGE.	L'.	L.	ALLONGEMENT	
										observé	calculé.
4°. Expériences sur les nerfs.											
Tibial postérieur	Masculin.	74 ans.	4,107	1,041	383	10,301	9,400	343,73	335,47	24,62	22,97
							0,500	345,12	335,48	28,74	26,58
							0,700	347,76	336,52	33,40	33,40
Saphène externe.	Masculin.	74 ans.	0,623	1,050	348	1,705					
Idem, complét. desséché à l'air.	Masculin.	74 ans.	0,187	1,129	348	0,468	0,36	321,95	320,43	4,74	4,74
							0,73	323,22	320,74	7,73	7,45
							1,09	324,24	321,04	9,97	9,86
							2,18	327,82	321,49	19,69	16,79
							3,27	329,49	321,98	26,43	23,54
							4,37	332,27	322,50	30,29	30,29
							7,28	336,64	322,96	42,36	48,04
							9,64	.	Rupture.		
Pneumo-gastriq. d'un chien, im- médiat. après la mort	1,773	1,016	284	6,143	0,032	245,28	240,18	21,234	14,88

Tableau des expériences d'allongement sur les différents tissus. (Suite.)

NERF.	SEXE.	AGE.	POIDS absolu.	POIDS spécifique.	LONGUEUR.	SECTION.	CHARGE.	L'.	L.	ALLONGEMENT	
										observé.	calculé.
40. Expériences sur les nerfs.											
Pneuno-gastriq. d'un chien, im- médiat. après la mort.....	1,773	1,016	284	6,143	0,065	247,00	240,96	25,067	21,35
Idem du même chien, 5 jours après la mort.	1,141	1,024	217	5,135	0,039	174,20	171,81	13,911	13,911
Rupture.											
Rupture.											

Tableau des expériences d'allongement sur les différents tissus. (Suite.)

ARTÈRE :	SEXE.	AGE.	POIDS absolu.	POIDS spécifique.	LONGUEUR.	SECTION.	CHARGE.	L'.	L.	ALLONGEMENT	
										observé.	calculé.
50. Expériences sur les artères.											
Fémorale	Féminin.	21 ans.	1,528	1,056	203	7,128	0,0140	245,45	197,15	244,99	"
							0,0280	251,80	198,10	271,08	"
							0,1403		Rupture.		
Fémorale	Masculin.	30 ans.	2,407	1,014	197	12,050	0,0020	189,67	170,53	112,24	112,24
							0,0041	202,20	170,53	185,72	167,47
							0,0062	209,54	170,60	228,25	213,92
							0,0083	214,41	170,65	256,43	256,43
							0,1060		Rupture.		
Fémorale cartilagineuse.....	Féminin.	70 ans.	3,320	1,085	131	23,358	0,428	127,68	125,69	15,83	"
							0,107		Rupture.		
Carotide primitif. d'un chien, immédiat. après la mort	1,732	1,077	187	8,600	0,0058	227,90	163,37	395,00	"
							0,0117	245,13	164,24	492,50	"
							0,0235	253,02	165,12	532,34	"

Tableau des expériences d'allongement sur les différents tissus. (Suite.)

VEINE :	SEXE.	AGE.	POIDS absolu.	POIDS spécifique.	LONGUEUR.	SECTION.	CHARGE.	L'.	L.	ALLONGEMENT								
										observé.	calculé.							
6°. Expériences sur les veines.																		
Fémorale	Féminin.	21 ans.	1,684	1,055	221	7,223	0,0277 0,0554 0,0969	247,97 258,33	229,77 230,73	79,21 119,62	79,21 119,62							
Saphène interne.	Féminin.	21 ans.	1,025	1,048	152	6,435	0,0155 0,0311 0,0466 0,0622 0,1554 0,3108	173,83 177,00 179,12 180,74 188,35	156,90 156,94 158,94 160,16 164,06	107,90 127,82 126,97 128,50 148,06	" " " " "							
							Rupture.											
							Fémorale	Féminin.	70 ans.	1,628	1,019	119	13,426	0,0074 0,0140 0,0223 0,0298 0,0521 0,0745 0,1490	118,86 121,50 122,59 123,40 125,11 126,66	114,70 114,68 114,51 114,51 114,83 116,03	36,27 59,47 70,56 77,63 89,52 91,61	36,27 52,64 65,78 77,63 99,93 135,18
														Rupture.				

ÉTUDES SUR LE RAPPORT QUI EXISTE ENTRE LE POIDS ATOMIQUE, LA FORME CRISTALLINE ET LA DENSITÉ DES CORPS ;

PAR M. FILHOL.

(Lu à l'Académie des Sciences , dans la séance du 28 juin 1847.)

PREMIER MÉMOIRE.

Parmi les sujets de recherches qui ont le plus souvent attiré l'attention des physiciens et des chimistes, on peut citer l'étude du rapport qui existe entre le poids atomique, la densité et la forme cristalline de divers corps, soit simples, soit composés. Les travaux entrepris sur cette partie de la science par MM. Dumas, Boullay, Kuffer, Persoz, Schrœder, Kopp, Ammermuller, nous ont fait connaître une série de résultats aussi remarquables qu'inattendus.

Les poids atomiques qui ont servi à établir les rapprochements ingénieux que renferment les Mémoires dont je viens de citer les auteurs, ayant subi pour la plupart, dans ces derniers temps, des modifications assez considérables, il m'a semblé qu'il ne serait pas sans intérêt de rechercher si les lois établies par ces chimistes subsistaient encore malgré ces changements ; j'ai cru aussi qu'un résumé critique des travaux publiés jusqu'à ce jour, et des vues nouvelles qui s'y trouvent développées, ne serait pas absolument dépourvu d'importance.

Je me propose donc, dans ce premier Mémoire :

1°. De résumer les travaux des divers auteurs que j'ai cités plus haut, et de rechercher si les rapports qu'ils ont signalés entre le poids atomique, le poids spécifique et la forme cristalline des corps, peuvent être conservés tels qu'ils les ont donnés ;

2°. De discuter la valeur des vues développées dans les travaux de M. Kopp, relativement à la manière dont on doit envisager la constitution chimique des sels ;

3°. De présenter, enfin, sur ce sujet, quelques vues qui me sont propres.

Je m'occuperai, dans un Mémoire spécial, du rapport qui existe entre le volume spécifique des corps isomorphes ou homœomorphes, et leur forme cristalline. Je dois, avant d'aller plus loin, faire connaître les poids atomiques et les densités qui ont servi de base à mes calculs.

J'ai choisi parmi les diverses déterminations de poids atomiques celles qui m'ont paru mériter le plus de confiance, sans me préoccuper du plus ou moins d'appui que les uns ou les autres des nombres parmi lesquels j'avais à choisir auraient pu prêter aux vues que je me proposais de développer. Les nombres auxquels je me suis arrêté sont les suivants :

Argent.....	1349,01	Iode.....	1585,57
Barium.....	854,85	Magnésium.....	157,75
Cadmium.....	696,17	Manganèse.....	344,44
Calcium.....	250,00	Mercure.....	1250,90
Carbone.....	75,00	Plomb.....	1294,50
Chlore.....	443,02	Potassium.....	488,84
Chrome.....	249,83	Sodium.....	287,17
Cuivre.....	396,00	Soufre.....	200,00
Étain.....	735,03	Strontium.....	545,60
Fer.....	350,00	Zinc.....	406,59

J'ai déterminé moi-même un grand nombre de densités, que je vais faire connaître : cette détermination a été faite avec un soin minutieux.

..... iodique..... 4,250;	Sulfat. anhy-	
arsénieux... 3,884;	dres de...	cuivre... 3,530;
arsénique... 4,250.		fer..... 2,841;
yd. de barium... 5,456;		argent..... 5,410;
strontium... 4,611;		plomb..... 6,300.
calcium..... 3,180;	Azotates de .	soude..... 2,260;
aluminium... 4,154;		baryte..... 3,200;
zinc..... 5,612;		strontiane..... 2,857;
plomb..... 9,361.		chaux..... 2,240;
le de.. cuivre..... 6,322.		plomb..... 4,581.
ir. an-	Hydrates de	potasse..... 2,044;
res de.		soude..... 2,130;
potassium... 1,994;		baryte (Ba O HO) 4,495;
sodium..... 2,240;		stront. (Sr O HO) 3,625;
barium..... 3,750;		baryte (Ba O 9 HO) 1,656;
strontium... 2,960;		stont. (Sr O 9 HO) 1,396;
calcium..... 2,240;		zinc... 3,053;
fer (proto-).. 2,528.		chaux..... 2,078.
s de.. potassium... 3,056;	Chlorur. cris-	
sodium..... 3,450;	tallisés de.	barium (Ba O HO) 2,664;
barium..... 4,917;		strontium..... 1,603;
plomb..... 6,384;		calcium..... 1,635;
mercure (bi-) 6,250;		magnésium.... 1,558;
argent..... 5,500.		fer..... 1,926.
ulfures	Sulfates cris-	
..... potassium... 2,130;	tallisés de.	soude..... 1,520;
sodium..... 2,471.		chaux..... 2,331;
rates de potasse..... 2,267;		magnésie..... 1,751;
soude..... 2,509;		alumine..... 1,569;
baryte..... 4,565.		fer..... 1,904;
anhy-		zinc..... 2,036;
de... potasse..... 2,625;	Azotat. cris-	cuivre..... 2,286.
soude..... 2,629;	tallisés de.	
strontiane... 3,770;		strontiane..... 2,113;
chaux..... 3,102;		chaux..... 1,780.
magnésie.... 2,628;	Borax anhydre..... 2,367.	
zinc..... 3,400;	Borax cristallisé..... 1,692.	

Parmi les densités que je viens de rapporter, il en est un très-grand nombre qui s'accordent bien avec celles qui ont

été déterminées par MM. Boullay, Mohs, Karsten , etc.; quelques-unes, au contraire, s'en éloignent beaucoup : telles sont, par exemple, celles de la baryte et de la strontiane; mais j'ai répété si souvent, et avec tant de précautions, les pesées de ces deux oxydes, que je crois pouvoir affirmer que l'erreur n'est pas de mon côté.

Je vais maintenant aborder l'examen des travaux de chacun des auteurs que j'ai cités plus haut, en procédant par ordre de date.

M. Kuffer a publié, en 1824 (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, tome XXV, page 337), un Mémoire dans lequel il expose une méthode qui, d'après lui, peut servir à déterminer par le calcul la densité d'un grand nombre de corps.

Soient p et p' les poids atomiques de deux substances différentes, s et s' leurs densités, γ et γ' les volumes de leur forme primitive, le demi-axe étant supposé égal à l'unité; on peut poser

$$\frac{ps}{\gamma} = \frac{p's'}{\gamma'}.$$

Il faut, pour que la formule donne des résultats exacts, que les deux substances à examiner appartiennent au même système de cristallisation.

M. Kuffer n'admet que quatre formes primitives, qui sont : l'octaèdre régulier, l'octaèdre à base carrée, l'octaèdre à base rhombe et le rhomboèdre.

Les densités calculées que renferme le Mémoire de M. Kuffer sont fort nombreuses, et s'accordent toutes, d'une manière surprenante, avec celles que fournit l'expérience; et cet accord est d'autant plus étonnant, que des raisons très-sérieuses démontrent, jusqu'à l'évidence, que le rapport indiqué par M. Kuffer ne peut pas être vrai.

Supposons, en effet, que dans l'équation

$$\frac{ps}{\gamma} = \frac{p's'}{\gamma'},$$

γ devienne égal à γ' (1); nous aurons $ps = p's'$, c'est-à-dire que les densités seront réciproques aux poids atomiques : or ceci n'est nullement confirmé par l'expérience. En examinant avec beaucoup d'attention le Mémoire que j'analyse, on ne tarde pas à reconnaître la raison de cet accord surprenant; en effet, M. Kuffer multiplie ou divise les poids atomiques de l'un ou de l'autre des corps qu'il examine, tantôt par des nombres entiers, tantôt par des nombres fractionnaires, et finit toujours, en opérant ainsi, par satisfaire aux conditions du problème. Ainsi, le poids atomique de la chaux phosphatée est multiplié par $\frac{3}{2}$, celui de l'émeraude par $\frac{1}{4}$, celui de l'amphigène par $\frac{1}{3}$, celui de l'idocrase de Sibérie par $\frac{1}{2}$, etc. La nécessité d'avoir recours ainsi, dans un grand nombre de cas, à la multiplication des poids atomiques par des nombres choisis d'une manière arbitraire, autorise, ce me semble, à douter de l'exactitude de la formule précédente; nous allons voir en effet, tout à l'heure, que d'autres considérations permettent de démontrer qu'elle n'est pas exacte.

M. Dumas a fait connaître, il y a déjà bien longtemps, un rapport très-simple qui existe entre le poids atomique et le poids spécifique d'un grand nombre de corps; ce rapport se trouve, d'ailleurs, lié à la forme cristalline, car il n'existe que pour les corps isomorphes.

Soient p le poids atomique d'un corps, d sa densité, v son volume atomique; on a

$$v = \frac{p}{d}.$$

M. Dumas a démontré, le premier, que la valeur de v était sensiblement la même pour tous les corps dont l'isomorphisme avait été bien constaté par M. Mitscherlich : les changements qu'ont subis, dans ces derniers temps, plusieurs poids atomiques, bien loin d'ébranler cette loi, n'ont

(1) On en trouve plusieurs exemples dans le Mémoire de M. Kuffer.

servi qu'à mettre en évidence son exactitude. Nous verrons, un peu plus loin, que M. Kopp a prouvé qu'elle s'appliquait non-seulement aux corps simples, mais aussi aux corps composés.

Ainsi donc, pour les corps dont l'isomorphisme est parfait, $\frac{p}{d} = \frac{p'}{d'}$, ou, ce qui revient au même, $pd' = p'd$. Or la formule de M. Kuffer, qui suppose $pd = p'd'$, est nécessairement fausse.

Ce qui rend difficile l'étude des rapports qui existent entre le poids atomique, la densité et la forme cristalline des corps composés, c'est que la combinaison des corps est presque toujours accompagnée d'un changement considérable de volume, et qu'il est très-rare que le volume d'un composé soit représenté par la somme des volumes des composants. On conçoit facilement, alors, qu'il ne sera possible de déterminer par le calcul la densité d'un composé, que lorsque la loi qui régit le changement de volume qu'éprouvent les corps en se combinant sera bien connue. Plusieurs chimistes ont cherché à la découvrir; je vais analyser rapidement leurs travaux.

Le premier Mémoire sur ce sujet est dû à M. Boullay.

Après avoir placé dans un tableau la densité réelle d'un grand nombre de corps composés, ce chimiste compare leur densité à celle que devraient avoir ces corps si leurs éléments s'étaient unis sans changer de volume; il arrive ainsi à démontrer que, pendant la combinaison des corps, il peut se présenter plusieurs cas :

1°. La densité du composé sera la même que celle des composants ;

2°. Elle sera différente.

Comparant ensuite la densité réelle de plusieurs sulfures à leur densité calculée, il trouve que, pour ce genre de composés, la combinaison a toujours lieu avec condensation : l'in pour les iodures. Ici, en effet, le

volume de la combinaison est plus grand que celui du mélange. Il faut cependant, d'après M. Boullay, en excepter l'iodure de potassium (j'ajouterai à celui-ci les iodures de sodium et de barium).

M. Boullay cherche, enfin, si la condensation est la même pour les corps qui offrent une même formule de composition atomique, et ne remarque aucune analogie.

Ce qui caractérise essentiellement le travail que je viens d'analyser, c'est l'absence de toute idée préconçue, les expériences ayant toujours été faites sur des composés dont les éléments étaient connus à l'état solide. M. Boullay semblait placé dans les meilleures conditions pour découvrir les lois de la condensation ou de la dilatation ; je montrerai cependant plus bas qu'en choisissant d'autres composés, et opérant d'ailleurs comme le fait M. Boullay, on arrive à des rapprochements curieux qu'il n'avait pas aperçus. Il ne faut pas oublier, en effet, que le soufre, qui présente tant d'anomalies dans ses propriétés physiques, pourrait peut-être se trouver sous des états différents dans certains sulfures, ce qui expliquerait très-bien pourquoi M. Boullay n'a observé aucun rapport entre les coefficients de condensation de ces derniers.

Au travail que je viens d'analyser succèdent, par ordre de dates, les recherches de M. Persoz.

Je rappellerai, sans entrer dans de longs détails, que M. Persoz calcule à priori la densité des corps de la manière suivante : Il suppose que 1 équivalent d'oxygène pesant 100 grammes, et occupant un volume de 70 litres, 1 équivalent d'un autre corps quelconque, s'il était réduit en vapeur, occuperait un espace, soit de 70 litres, soit de 70 multiplié par 2, 4, 8, 16, 32, ..., ou bien par 3, 6, 12, 24, ... ; ceci posé, il cherche le poids hypothétique de 1 litre de vapeur du corps dont il veut déterminer la densité, et établit ensuite le rapport suivant :

0,8003	:	p	::	1	:	x
poids de 1 litre de vapeur d'eau		poids de 1 litre de vapeur du corps		densité de l'eau		densité cherchée

M. Persoz présente, à l'appui de sa manière de voir, un tableau dans lequel se trouve exprimée la densité de plusieurs corps : cette densité se rapproche presque toujours, d'une manière surprenante, de celle que fournit l'expérience. Mais, si l'on essaye d'appliquer sa méthode d'une manière générale, on trouve des exceptions tellement nombreuses, qu'il n'est plus possible d'admettre la loi qu'il a proposée : j'en citerai seulement un petit nombre ; on en trouvera facilement plusieurs autres :

	Densité calculée.	Densité observée.
Fer.	6,24	7,73
Étain.	6,55	7,28
Cuivre.	7,16	8,90
Argent.	12,03	10,47
Manganèse.	6,00	8,00
Arsenic.	8,35	5,96
Soufre.	1,78	1,99

M. Baudrimont a présenté le rapport indiqué par M. Persoz d'une manière différente : d'après lui, il existe entre les poids moléculaires et les poids spécifiques des corps de nature déterminée, des rapports multiples ou sous-multiples les uns des autres ; pour les corps isodynamiques, ces rapports sont les mêmes. On peut conclure de là, que les corps isodynamiques occupent sensiblement le même volume sous des poids proportionnels à leurs molécules. Pour démontrer cette loi, M. Baudrimont compare les équivalents des corps et leur densité à la même unité. Son unité est 56,24, ou la moitié du nombre qui représente l'équivalent de l'eau ; en divisant les équivalents chimiques des corps par le demi-équivalent de " il obtient des nombres qui sont dans des rapport : les densités. Le tableau suivant peut en don

CORPS.	POIDS atomique.	$\frac{HO}{2} = 1.$	DENSITÉ observée.	RAPPORT.
Diamant	1504,5	2,66	3,55	2 : 3
Chrome	349,83	6,21	5,90	
Manganèse	344,44	6,12	8,02	
Fer.	350,00	6,22	7,778	
Zinc.	406,59	7,22	7,21	
Nickel	369,14	6,38	8,41	1 : 1
Cobalt.	368,99	6,65	8,53	
Cuivre.	396,00	7,03	8,89	
Argent.	674,5	11,99	10,47	
Palladium.	665,9	11,84	11,80	
Platine	1333,5	21,93	21,60	3 : 2
Or.	1228,31	21,83	19,25	
Tungstène	1183,00	21,03	17,60	
Cadmium	696,77	12,38	8,60	
Arsenic.	468,24	8,32	5,96	
Molybdène.	598,52	10,62	7,40	2 : 1
Plomb	1294,5	23,01	11,35	
Antimoine	806,45	14,34	6,70	
Étain	735,30	13,07	7,29	
Sélénium	494,58	8,79	4,30	
Phosphore.	196,4	3,49	1,77	3 : 1
Iode.	792,5	14,08	4,94	
Brome.	499,8	8,88	3,187	
Sodium	287,17	5,10	0,97	5 : 1
Potassium.	489,94	8,71	0,86	10 : 1

Les rapports indiqués dans le tableau précédent sont loin d'être rigoureux ; il faudrait , pour qu'ils fussent vrais , que des erreurs très-considérables eussent été commises dans la détermination , soit des poids atomiques , soit des densités. J'ai cherché quels seraient les changements qu'il faudrait faire subir aux densités pour obtenir exactement ces rapports ; le résultat de ce calcul se trouve consigné dans le tableau suivant :

CORPS.	DENSITÉ observée.	DENSITÉ calculée.	CORPS.	DENSITÉ observée.	DENSITÉ calculée.
Diamant.....	3,55	3,99	Cadmium...	8,60	8,25
Chrome....	5,90	6,21	Arsenic.....	5,96	5,54
Manganèse..	8,02	6,12	Molybdène..	7,40	6,74
Fer.....	7,778	6,22	Plomb.....	11,35	11,50
Zinc.....	7,21	7,22	Antimoine..	6,70	7,17
Nickel.....	8,41	6,38	Étain.....	7,29	6,53
Cobalt.....	8,53	6,55	Sélénium....	4,30	4,39
Cuivre.....	8,89	7,03	Phosphore...	1,77	1,74
Argent.....	10,47	11,99	Iode.....	4,94	4,69
Palladium..	11,80	11,84	Brome.....	3,187	2,96
Platine.....	21,60	21,93	Sodium.....	0,97	1,02
Or.....	19,25	21,83	Potassium..	0,86	0,871
Tungstène..	17,60	21,03			

La différence qui existe entre la densité calculée et la densité observée pour le carbone, le manganèse, le fer, le nickel, le cobalt, le cuivre, l'argent, l'or, l'étain, est trop considérable pour qu'on puisse l'attribuer à des erreurs d'observation. M. Baudrimont fait remarquer, en outre, qu'on n'observe pas ce rapport simple pour le soufre, le mercure et le bismuth : ainsi, sur vingt-huit corps nous en trouvons douze qui fournissent des nombres très-éloignés du rapport indiqué dans le tableau précédent.

A mon avis, une loi qui souffre d'aussi nombreuses exceptions, ou qui suppose autant d'erreurs dans les résultats généralement admis, ne peut pas être conservée. Au reste, M. Baudrimont reconnaît lui-même que ces rapports ne sont qu'approximatifs, et qu'en voulant les soumettre à une loi générale, on peut s'écarter de la vérité par les corrections que l'on peut faire. Il fait observer, avec raison ce me semble, que pour obtenir des résultats rigoureusement exacts il faudrait pouvoir tenir compte des effets de la

inparée dans les divers corps, de

leur état moléculaire, et surtout des conditions de polymorphisme.

M. Kopp a publié, sur les volumes spécifiques, une série de Mémoires très-importants : il a essayé d'abord de déterminer par le calcul la densité de certains corps pour lesquels la détermination par l'expérience n'avait pas été faite, et ne pouvait que difficilement se faire : tels sont le barium, le strontium, le calcium, le magnésium. Ce qu'il y a de très-singulier, c'est qu'il est arrivé à exprimer la densité de ces métaux par des nombres différents, suivant qu'il l'a calculée d'après celle du protoxyde, ou d'après celle du sulfate.

Ainsi

La densité du barium déduite de... $\text{BaO} = 3,60$;

Celle du barium déduite de... $\text{SO}^3 \text{BaO} = 5,50$.

M. Kopp adopte le nombre 4,55, qui est la moyenne des deux précédents.

Il trouve de même :

Pour la densité du strontium déduite de... $\text{SrO} = 2,37$;

Pour celle du strontium déduite de... $\text{SO}^3 \text{SrO} = 3,35$;

et il adopte le nombre moyen 2,86.

En introduisant dans les calculs qu'il établit dans son Mémoire les volumes spécifiques du barium et du strontium, déduits des densités précédentes, M. Kopp arrive à des résultats qui ne s'accordent pas avec ceux que fournit l'expérience, et il en conclut que le barium et le strontium n'entrent pas en combinaison avec leur volume spécifique primitif, mais bien avec le volume suivant :

Barium $\nu = 143$;

Strontium $\nu = 108$.

J'ai dit, plus haut, que les nombres donnés par Karsten comme représentant la densité de la baryte et de la strontiane étaient inexacts ; ces nombres, ayant servi à M. Kopp

pour calculer les densités précédentes , ont dû le conduire un résultat faux.

M. Kopp ne dit pas , dans son Mémoire , comment il a été conduit à représenter les volumes spécifiques du Lanthanum et du strontium par les nombres 143 et 108 ; cependant ces nombres s'accordent si bien avec l'expérience dans tous les tableaux qu'il a calculés , qu'on peut raisonnablement les considérer comme exacts. Je montrerai dans un instant qu'ils le sont réellement.

D'après M. Kopp , on se rend bien compte de tous les faits , si l'on admet que tous les métaux , excepté le potassium , le sodium , le barium , le strontium , le magnésium , le calcium et l'aluminium , entrent en combinaison sans changer de volume. Quant à ceux que je viens de nommer , ils entreraient en combinaison avec les volumes suivants , qui diffèrent beaucoup de leur volume réel :

	Vol. réel.	Vol. dans les combinaisons.
Potassium	583	234
Sodium	291	130
Barium	188	143
Strontium	191	108
Calcium	156	60
Magnésium	156	40

J'ai trouvé , contrairement aux idées de M. Kopp , que le barium et le strontium rentraient dans la classe des métaux qui peuvent être considérés comme conservant leur volume primitif dans les combinaisons ; il est bien entendu que , dans ce calcul , j'ai dû partir des données qui m'étaient fournies par le Mémoire de M. Kopp , et que j'ai supposées exactes. On voit en effet , dans les tableaux que renferme son Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome IV, page 462), qu'on se rend très-bien compte des faits , si l'on suppose que dans les oxydes le volume de l'oxygène égale 16,32 ou 64.

Supposons cette loi exacte , et cherchons la densité du

barium et du strontium, d'après les densités que j'ai données plus haut pour la baryte et la strontiane. Nous aurons :

	Volume spécifique réel.	Volume du métal.
Pour Ba O.....	175	$175 - 32 = 143$;
Pour Sr O.....	140	$140 - 32 = 108$.

Ainsi, les nombres 143 et 108 que l'expérience avait imposés à M. Kopp se déduisent, par le calcul, des densités de la baryte et de la strontiane, que j'ai données plus haut.

Quant aux autres métaux, potassium, etc., il faut nécessairement admettre qu'ils entrent réellement en combinaison avec un volume différent de leur volume réel.

Je laisse de côté les considérations développées par M. Kopp, relativement au rapport qui existe entre la forme cristalline et le volume spécifique; je ferai de l'étude de ces considérations l'objet d'un travail particulier, que je me propose de soumettre plus tard au jugement de l'Académie. Je m'occuperai surtout, actuellement, de rechercher si l'opinion de ce savant, relativement à la manière dont on doit envisager la constitution des sels, est appuyée par l'étude des volumes spécifiques.

Tous les raisonnements de M. Kopp sont basés sur une observation fort curieuse de M. Schroeder, que je crois devoir rappeler avant d'aller plus loin.

M. Schroeder a vu, en effet, que lorsqu'après avoir calculé le volume spécifique d'une série de combinaisons analogues (oxydes, chlorures, sulfates), on déduit du volume de chacune des combinaisons le volume des parties constituantes correspondantes, on obtient souvent le même reste pour exprimer le volume de la partie constituante commune (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome IV, page 474). Ainsi, en retranchant du volume spécifique des azotates le volume des métaux qui entrent dans leur composition, on obtient toujours pour reste le nombre

358, qui exprime le volume spécifique de Az O^6 ; de même pour les carbonates, le volume de $\text{CO}^3 = 151$; etc.

Examinons maintenant les conséquences que M. Kopp déduit de ses calculs. Deux théories sont en présence pour expliquer la constitution chimique des sels. D'après la première, qui est la plus ancienne, un sel produit par la combinaison d'un oxacide avec un oxyde métallique, doit être considéré comme renfermant chacun des deux éléments qui ont servi à le former : ainsi le sulfate de potasse égale $\text{SO}^4 \text{ KO}$.

D'après la deuxième théorie, l'oxygène de l'oxyde formerait avec l'acide un nouveau composé qui se combinerait avec le métal : ainsi, le sulfate de potasse serait $\text{SO}^4 \text{ K}$.

On peut faire valoir, pour et contre chacune de ces théories, des arguments que je ne rappellerai pas ici, ne voulant m'occuper que de l'appui qui, d'après M. Kopp, serait fourni à la deuxième par l'étude des volumes spécifiques.

Considérons, dit ce chimiste, les volumes spécifiques des sels qui sont formés par un acide dit oxygéné, et des métaux les mieux connus, par exemple les azotates de plomb et d'argent.

L'expérience nous donne, pour le volume spécifique de l'azotate d'argent, $\nu = 488$; pour celui de l'azotate de plomb, $\nu = 472$; pour le volume spécifique de l'argent, $\nu = 130$; pour celui du plomb, $\nu = 114$; pour le volume spécifique de l'oxyde d'argent, $\nu = 194$; pour celui de l'oxyde de plomb, $\nu = 146$.

Quelle est la théorie qui a besoin de plus d'hypothèses pour exprimer le volume des sels en question ? La théorie des hydracides, supposant le métal contenu comme métal dans ces sels, détermine le volume de Az O^6 :

$$\begin{array}{r} \text{Ag Az O}^6 = 488 \\ \text{Ag} \dots = 130 \\ \hline = 358 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{Pb Az O}^6 = 472 \\ \text{Pb} \dots = 114 \\ \hline \text{Az O}^6 \dots = 358 \end{array}$$

Elle trou

lume spécifique de Az O^6 dans les

deux cas, la même valeur ; elle n'a besoin que d'une seule supposition pour exprimer la densité de ces sels ; elle admet que le volume spécifique de Az O^6 égale 358 dans chacun des deux.

La théorie des acides oxygénés ne peut pas arriver à la même simplicité ; elle suppose le métal contenu dans les sels à l'état d'oxyde, et, pour déterminer à son aide le volume spécifique de SO^3 , on a :

$$\text{Ag O Az O}^5 = 488$$

$$\text{Ag O} \dots = 194$$

$$\text{Az O}^5 \dots = 294$$

$$\text{Pb O Az O}^5 = 472$$

$$\text{Pb O} \dots = 146$$

$$\text{Az O}^5 \dots = 326$$

La théorie des acides oxygénés trouve donc un reste différent pour le volume de Az O^5 dans les différents sels. La théorie des hydracides est donc nécessairement plus simple que celle des acides oxygénés, quant à l'explication de la densité. Sous ce point de vue, elle est plus vraisemblable.

Ces arguments sont séduisants ; mais avec un peu de réflexion on ne tarde pas à s'apercevoir qu'ils ont une valeur bien moindre que celle qu'on aurait cru devoir leur attribuer au premier moment. Tous les raisonnements qui précèdent s'appuient, en effet, comme je vais le démontrer, ou sur une densité inexacte (celle de l'azotate ou celle de l'oxyde d'argent), ou sur une exception. Supposons, en effet, que la théorie des acides oxygénés est exacte, et opérons sur d'autres sels comme nous venons de le faire sur les azotates d'argent et de plomb ; nous aurons :

$$\text{Az O}^5 \text{ Ba O} = 501$$

$$\text{Ba O} = 175$$

$$\text{Az O}^5 = 326$$

$$\text{Az O}^5 \text{ Sr O} = 466$$

$$\text{Sr O} = 140$$

$$\text{Az O}^5 = 326$$

Examinons d'autres classes de sels :

	Vol.
Sulfate de zinc..	$\text{SO}^3 \text{ Zn O} = 294$
	$\text{Zn O} = 90$
	<hr/>
	$\text{SO}^3 = 204$

	Vol.
Sulfate de cuiv.	$\text{SO}^3 \text{ Cu O} = 280$
	$\text{Cu O} = 76$
	<hr/>
	$\text{SO}^3 = 204$

	Vol.		Vol.
Carb. debaryte.	$\text{CO}^2 \text{Ba O} = 294$	Carb. de zinc..	$\text{CO}^2 \text{Zn O} = 209$
	$\text{Ba O} = 175$		$\text{Zn O} = 90$
	<hr/>		<hr/>
	$\text{CO}^2 = 119$		$\text{CO}^2 = 119$

Les tableaux suivants serviront à prouver que les exemples que je viens de citer ne sont pas choisis d'une manière arbitraire, mais que tous les sels compris dans les tableaux de M. Kopp (à l'exception des sels d'argent) conduisent au même résultat. Je crois devoir ajouter qu'en supposant une erreur dans la détermination de la densité de l'oxyde d'argent, on ferait rentrer les sels de ce métal dans la loi commune. Or cette erreur me paraît probable; car les chiffres donnés par divers auteurs pour la densité de l'oxyde d'argent diffèrent considérablement les uns des autres, comme on peut en juger :

Densité de l'oxyde d'argent. . . .	7,14, Hérath ;
»	» 7,25, Boullay ;
»	» 8,26, Karsten.

Quoi qu'il en soit, je vais montrer qu'on est conduit par la théorie des acides oxygénés à des résultats tout aussi satisfaisants que ceux que fournit la théorie des hydracides (je crois devoir faire observer que les calculs qui suivent sont tous basés sur les densités et les équivalents chimiques adoptés par M. Kopp).

Sulfates. — La théorie des hydracides rend très-bien compte des faits, quand on suppose que le composé SO^4 subit dans ses combinaisons deux modes de condensation. Ainsi, dans certains sulfates, son volume égale 186; dans d'autres, il est égal à 236.

La théorie des acides oxygénés s'accorde aussi très-bien avec les faits, quand on admet que le composé SO^4 subit deux modes de condensation, et que son volume spécifique égal dans certains sulfates, et 204 dans d'autres.

Azotates : $O = 32$; $Az O^5 = 326$.

AZOTATES	ÉQUIVAL. chimique.	DENSITÉ du sel.	VOLUME spécifique du sel.	VOLUME spécifique du métal	VOLUME spécifique de l'oxygène	VOLUME spécifique de l'oxyde combiné.	VOLUME spécifique de l'acide azotique.	VOLUME calculé du sel.
De plomb.....	2071	4,40	472	114	32	146	326	472
D'ammoniaq...	1004	1,74	576	218	32	250	326	576
De baryte.....	1634	3,20	501	143	32	175	326	501
De potasse...	1267	2,14	592	234	32	266	326	592
De soude.....	1068	2,19	488	130	32	162	326	488
De strontiane..	1324	2,84	466	108	32	140	326	466

Carbonates : $O = 32$; $CO^2 = 119$.

CARBONATES	ÉQUIVAL. chimique.	DENSITÉ du sel.	VOLUME spécifique du sel.	VOLUME spécifique du métal.	VOLUME spécifique de l'oxygène	VOLUME spécifique de l'oxyde combiné.	VOLUME spécifique de l'acide carboniq.	VOLUME calculé du sel.
De cadmium..	1073	4,63	232	81	32	113	119	231
De fer.	715	3,67	195	44	32	76	119	195
De manganèse.	722	3,70	195	44	32	76	119	195
De plomb.....	1670	6,30	265	144	32	146	119	265
De zinc.....	779	3,73	209	58	32	90	119	209
De baryte.....	1233	4,19	294	143	32	175	119	294
De chaux	632	3,00	201	60	32	92	119	201
De magnésie ..	534	2,80	191	40	32	72	119	191
De potasse	866	2,25	385	234	32	250	119	385
De soude.	667	2,37	281	130	32	162	119	281
De strontiane..	923	3,56	259	108	32	140	119	259
De chaux . . . }	1166	2,90	402	60	32	92	119	402
De magnésie... }				40	32	72	119	

Les calculs précédents démontrent, si je ne me trompe, qu'on ne peut tirer aucun parti de l'étude des volumes spécifiques pour ou contre les théories dont il s'agit, et qu'elles restent en face l'une de l'autre telles qu'elles étaient avant ces recherches.

Aux travaux de M. Kopp succèdent ceux de M. Ammermuller. Ce dernier établit une loi dont l'expression, modifiée par M.

est la suivante :

Les poids spécifiques des combinaisons d'un radical avec un corps électro-négatif sont entre eux comme les poids atomiques correspondants, ou directement, ou après la multiplication par certaines fractions simples.

Cette loi se vérifie dans un grand nombre de cas ; mais on peut lui adresser une objection qui me paraît de la plus grande gravité. Si l'on examine, en effet, les tableaux dressés par M. Ammermuller, on ne tardera pas à s'apercevoir que les fractions par lesquelles il multiplie les poids atomiques sont loin d'être simples ; et elles le sont si peu, qu'en opérant comme il le fait, on est toujours sûr d'arriver à un résultat conforme à celui que nécessite l'expérience, quand même on est parti de résultats évidemment faux. J'en puise la preuve dans le travail de M. Ammermuller lui-même. Il calcule, en effet, la densité du bioxyde de plomb d'après celle du protoxyde, supposée égale à 8,01, et il arrive à déterminer assez exactement, à l'aide des calculs, la densité du bioxyde de plomb. Or la densité réelle du protoxyde de plomb est au moins égale à 9,3 : donc M. Ammermuller est arrivé à ces résultats exacts, en fondant ses calculs sur des données évidemment inexactes. Cette observation suffit, je pense, pour faire comprendre que sa loi ne peut pas être conservée.

Enfin, le dernier travail dont je m'occuperai ici est celui de M. Schroeder, dont les conclusions se résument comme il suit :

1°. Le volume spécifique d'un corps peut être égal à la somme des volumes de ses éléments. (Ceci ressort des recherches de M. Boullay.)

2°. Chaque élément peut se trouver dans des combinaisons différentes sous des états différents, de telle façon que son volume spécifique varie dans le même rapport que les nombres 1, 2, 3, 4, 5, 6, etc. Cette loi comprend celle de la condensation.

3°. La condensation de l'un ou de l'autre des éléments

d'un corps composé peut être variable dans le même rapport de combinaison. (C'est de là que dépend l'isométrie.)

La quatrième loi, qui est relative à l'isomorphisme, est d'accord avec celle de M. Dumas, que j'ai énoncée plus haut.

La vérité de la première loi est évidente, et ne peut être discutée.

La seconde loi ne paraît pas suffisamment démontrée; on peut l'appuyer par une foule d'exemples. Ainsi, nous avons vu, plus haut, que la condensation de l'oxygène dans les oxydes ou dans les oxysels, était telle, que tous les faits s'expliquaient très-bien, si l'on supposait le volume de l'oxygène égal à 8 ou à un multiple de 8.

M. Kopp a montré que celle du chlore, dans les chlorures, est telle, que le volume du chlore est de 196 pour les uns, et de 245 pour les autres. Or les deux nombres 196 et 245 sont entre eux dans le rapport de 4 à 5; mais elle est aussi très-souvent en défaut. Ainsi, dans la série des sulfates, soit qu'on adopte les vues de M. Kopp, soit qu'on choisisse celles que j'ai développées tout à l'heure, les nombres qui expriment le volume atomique de SO^3 , ou de SO^4 , dans les deux cas de condensation, ne sont pas des multiples exacts les uns des autres.

Je vais maintenant montrer que, si l'on étudie les changements de volume qui ont lieu pendant la combinaison, en mettant de côté toute idée préconçue, et sans chercher à savoir si la dilatation ou la condensation ont porté sur l'un ou l'autre des composants (ce qu'il me paraît bien difficile d'apprécier), on arrive à des résultats qui ne sont pas absolument sans importance.

Prenons la série des chlorures. Soient

P le poids atomique du chlore;

D sa densité;

P' le poids atomique du métal;

D' sa densité;

Δ la densité du chlorure;

en supposant que les éléments se soient combinés sans changer de volume, nous aurons évidemment

$$\Delta = \frac{P + P'(dd')}{Pd' + P'd}.$$

Si nous représentons par D la densité du chlorure fournie par l'expérience, nous trouverons toujours $D > \Delta$, et $\frac{D - \Delta}{D}$ exprimera le coefficient de condensation.

Prenons pour la densité du chlore le nombre 1,35. M. Faraday a trouvé 1,33; M. Kopp admet 1,38.

CHLORURES	DENSITÉ observée.	DENSITÉ calculée.	COEFFICIENT de contraction.
De potassium.....	1,994	1,039	0,478
De sodium.....	2,210	1,169	0,477
De barium.....	3,75	2,825	0,265
De strontium.....	2,960	2,266	0,234
De calcium.....	2,240	1,702	0,240
De plomb.....	5,541	3,928	0,291
D'argent.....	5,530	3,920	0,291

Examinons de même les sulfates :

SULFATES	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ observée.	COEFFICIENT de contraction.
De mangésie.....	2,266	2,628	0,137
De zinc.....	2,920	3,400	0,140
De cuivre.....	2,991	3,530	0,152
De baryte.....	3,393	4,440	0,236
De strontiane.....	2,901	3,77	0,230
De chaux.....	2,366	3,102	0,245
De plomb.....	4,729	6,300	0,249

Le même calcul appliqué aux carbonates, la densité de CO^2 28*.

étant supposée égale à 0,83, fournit les résultats suivants :

CARBONATES	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ observée.	COEFFICIENT de contraction.
De baryte.....	2,566	4,565	0,437
De strontiane	1,949	3,610	0,460
De chaux.....	1,415	2,72	0,477
De plomb.....	3,491	6,470	0,459
De cadmium.....	2,783	4,455	0,380
De magnésie.....	1,293	2,966	0,513
De manganèse.....	1,264	3,691	0,657
De zinc.....	1,860	4,445	0,581

Étudions au même point de vue les hydrates et les sels cristallisés :

HYDRATES	DENSITÉ calculée.	DENSITÉ observée.	COEFFICIENT de contraction.
De baryte (Ba O + H O).....	3,718	4,495	0,172
De strontiane (Sr O + H O)....	2,989	3,625	0,175
De chaux (Ca O + H O).....	2,292	2,078	0,093
De magnésie (brucite).....	2,336	1,920	0,178
D'alumine (gypsite).....	2,400	1,989	0,171
D'alumine (Al ² O ³ + 8 H O)....	1,786	1,459	0,183
De zinc (Zn O + H O).....	3,434	3,053	0,110
De baryte (Ba O + 9 H O).....	2,288	1,656	0,276
De strontiane (Sr O + 9 H O)..	1,911	1,396	0,269

SULFATES CRISTALLISÉS	DENSITÉ observée.	DENSITÉ calculée.	COEFFICIENT de contraction.
De soude.....	1,520	1,375	0,093
De magnésie.....	1,751	1,434	0,180
De chaux	2,331	2,099	0,099
De zinc....	2,036	1,658	0,171
De fer....	1,904	1,546	0,188
De cuivre	2,286	1,829	0,199

CHLORURES CRISTALLISÉS	DENSITÉ observée.	DENSITÉ calculée.	COEFFICIENT de contraction.
De strontium.....	1,920	1,603	0,165
De barium	3,160	2,640	0,166

L'inspection de ces tableaux montre évidemment que, dans un très-grand nombre de cas, et en s'abstenant de toute hypothèse, on trouve que le coefficient de condensation des composés qui ont le plus d'analogie, au point de vue chimique, est sensiblement le même.

Ces rapprochements montrent aussi que, dans un certain nombre de cas, le rapport qui existe entre les densités calculées de certains composés du même genre est le même que celui qui existe entre les densités que fournit l'expérience; d'où résulte la possibilité de calculer à priori la densité de certains sels, d'après celle de leurs éléments et celle d'un sel du même genre ayant une très-grande analogie avec celui dont on veut déterminer le poids spécifique. On a alors, en effet,

$$\Delta : \Delta' :: D : D'.$$

Je vais citer quelques exemples :

Chlorure de sodium . . . $\Delta = 1,169$, $D = 2,24$;
 » de potassium . . $\Delta' = 1,039$.

$$1,169 : 1,039 :: 2,24 : 1,990.$$

Or l'expérience a donné les nombres suivants pour la densité du chlorure de potassium : 1,94; Kopp, 1,92; Karsten, 1,994.

Sulfate de baryte $\Delta = 3,393$, $D = 4,440$;
 » de strontiane . . . $\Delta' = 2,901$.

$$3,393 : 2,901 :: 4,44 : 3,796.$$

L'expérience a donné, pour le sulfate de strontiane, 3,95; Breithaupt, 3,59; Karsten, 3,77.

Il est aisé de voir que je pourrais multiplier ces exemples. Malheureusement le rapport que je viens d'indiquer n'est pas absolument général, et ne peut pas constituer une loi. Il m'eût été facile, en altérant même de quantités faibles les densités qui ont servi à mes calculs, d'obtenir des chiffres identiques pour exprimer le coefficient de condensation d'un grand nombre de composés; mais j'ai mieux aimé laisser subsister les écarts nombreux qu'on y remarque, que d'altérer les résultats fournis par l'expérience.

Je dirai maintenant, pour résumer la discussion à laquelle je viens de me livrer, que l'étude des rapports dont je viens d'entretenir l'Académie est loin d'être aussi avancée qu'on l'avait cru; qu'il est facile, en modifiant très-peu les chiffres qui servent à établir les calculs qu'on peut faire sur ce sujet, d'obtenir des rapprochements séduisants, mais dont l'accord trop parfait avec l'expérience doit engager à se méfier; car il est bien difficile, lorsqu'on est dans l'impossibilité de tenir compte d'une foule de causes d'erreurs, souvent inévitables, d'arriver à des résultats aussi exacts que la plupart de ceux qui ont été énumérés dans quelques-uns des travaux que j'ai analysés.

Je suis cependant bien loin d'avoir voulu déprécier ces derniers, et j'espère que leurs auteurs comprendront que le désir de jeter quelque jour sur une question difficile, et pour laquelle presque tout est encore à faire, m'a seul engagé à montrer sans détour le côté faible de leurs théories. Dans mon opinion, le meilleur moyen d'arriver à la vérité consistera à s'abstenir autant que possible d'hypothèses, à tâcher surtout de déterminer très-exactement les densités qui doivent servir de base aux calculs, et à faire porter, toutes les fois qu'on le pourra, les comparaisons sur des corps réguliers cristallisés; car la forme a une grande influence sur

A part la loi d'égalité de volume

des corps isomorphes, les vues plus ou moins ingénieuses que j'ai discutées dans ce Mémoire sont toutes contestables. J'ai tâché de montrer d'une manière impartiale ce que chacune d'elles présente de bon ou de défectueux. Il en est qui doivent évidemment être rejetées; d'autres qui ne peuvent conduire à des résultats en harmonie avec ceux que fournit l'expérience qu'après avoir été profondément modifiées; d'autres, enfin, qui, en expliquant un très-grand nombre de faits, sont quelquefois en défaut. Je crois cependant qu'il ne faudrait pas se hâter à repousser ces dernières, et qu'en les étudiant mieux, on pourra parvenir à les faire accorder toujours avec l'expérience.



SUR UN NOUVEAU DÉRIVÉ CHLORÉ DE LA LIQUEUR DES HOLLANDAIS ;

PAR M. J.-ISIDORE PIERRE.

Plusieurs chimistes distingués se sont occupés, à différentes époques, de l'histoire des propriétés du liquide remarquable qui prend naissance lorsqu'on fait réagir, à la lumière diffuse, le chlore sur le bicarbure d'hydrogène.

MM. Dumas, Liebig, Laurent, Regnault en ont fait successivement l'objet de leurs études. M. Regnault, particulièrement, a publié un travail remarquable sur l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais, et sur l'action qu'exerce une dissolution alcoolique de potasse sur ces divers produits chlorés.

Cependant, malgré les travaux de ces savants éminents, l'histoire des produits chlorés de la liqueur des Hollandais présentait encore une lacune; le composé C^4HCl^5 , correspondant à l'éther chlorhydrique quadrichloruré de M. Regnault, n'avait pas encore été isolé.

L'étude que je me proposais de faire de la comparaison

des principales propriétés physiques des liquides isomères et des composés liquides qui dérivent les uns des autres par substitution, m'a conduit à faire quelques tentatives pour obtenir ce produit, qui devait me permettre d'étudier, sous ce double point de vue, deux séries parallèles complètes.

Ce composé devenait encore intéressant à un autre titre : en effet, MM. Regnault et Laurent avaient reconnu qu'une dissolution alcoolique de potasse peut enlever à la liqueur des Hollandais, et à ses dérivés chlorés, les éléments de 1 équivalent d'acide chlorhydrique, en donnant naissance à une nouvelle série de composés que M. Laurent rapportait au bicarbure d'hydrogène considéré comme type primitif.

Si le nouveau composé C^4HCl^5 , soumis à la même influence, donnait lieu à une réaction du même ordre, on devrait retomber sur le protochlorure de carbone C^4Cl^4 , ou sur le chloréthérose de M. Laurent.

La préparation du composé C^4HCl^5 n'offre aucune difficulté sérieuse, si l'on opère sur une quantité de matière un peu considérable, tandis qu'il est à peu près impossible d'en obtenir une quantité appréciable à l'état de pureté, si l'on n'opère que sur une once ou deux de matière première; et il me paraît hors de doute que c'est cette circonstance qui l'a soustrait jusqu'à présent à l'examen des chimistes.

Voici le mode de préparation que j'ai suivi :

J'ai fait passer dans un flacon contenant 4 à 500 grammes de liqueur des Hollandais, sous une couche d'eau épaisse de quelques centimètres, un courant de chlore très-rapide, pendant dix à douze heures, sous l'influence des rayons solaires. Il faut avoir soin de refroidir le flacon qui contient la matière, parce qu'il s'échauffe beaucoup, surtout au commencement de la réaction.

Par décantation, on sépare le produit chloré brut de l'eau acide qui s' et on le soumet à une distillation ménagée, dans une tubulure munie d'un thermomètre;

on pousse l'opération jusqu'à ce que le thermomètre marque 145 degrés; on change alors de récipient, et le produit condensé avant 145 degrés peut être de nouveau soumis à l'action du chlore.

On continue la distillation jusqu'à 160 degrés environ.

On soumet à une série de distillations successives le produit qui a passé entre 145 et 160 degrés, en rejetant les premières et les dernières gouttes. A chaque distillation nouvelle, on voit se resserrer les limites entre lesquelles varie la température d'ébullition du liquide.

Enfin, après un certain nombre de ces opérations, la température d'ébullition reste stationnaire pendant toute la durée de la distillation; on peut alors considérer le liquide comme pur: il ne laisse plus la moindre trace de sesquichlorure de carbone comme résidu dans la cornue, même lorsque la distillation est ménagée autant que possible. D'ailleurs, il ne possède plus l'odeur désagréable de ce chlorure.

S'il conservait encore, après toutes ces manipulations, une légère réaction acide, il suffirait de le laver à l'eau distillée pour dissoudre les traces d'acide chlorhydrique qu'il pourrait contenir, et de le distiller ensuite, pour le dessécher, sur du chlorure de calcium récemment porté au rouge.

Le composé C^4HCl^5 est encore liquide à la température de 0 degré; il bout à 153°,8 sous la pression 763^{mm},35; son poids spécifique à 0 degré est 1,66267. Son odeur est assez agréable et a quelque chose de miellé; sa saveur est sucrée et chaude, mais beaucoup moins que celle de la liqueur des Hollandais $C^4H^4Cl^2$.

Comme la plupart des composés chlorés dérivés des substances organiques, le composé dont il s'agit ici ne donne pas de précipité avec l'azotate d'argent.

Le composé C^4HCl^5 appartient, par sa densité de vapeur, au même groupement moléculaire que les autres termes de

la série qu'il vient compléter, car C^4HCl^5 représente 4 volumes de vapeur ; c'est ce qui résulte de l'expérience suivante :

Température de l'air de la balance	18°
Pression atmosphérique	764 ^{mm} ,0
Température de la vapeur	208°,6
Excès de poids du ballon plein de vapeur .	0 ^{gr} ,867
Capacité du ballon	200 ^{cc} ,5
Air resté	0 ^{cc} ,8.

On en déduit, pour le poids spécifique de la vapeur, 7,087.

En admettant que la formule C^4HCl^5 représente 4 volumes de vapeur, on trouve, par le calcul, le nombre 7,101.

L'analyse de cette substance a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},435 de matière, après avoir été décomposés par la chaux, ont exigé, pour la complète précipitation du chlore, 1,16229 d'argent d'une liqueur normale titrée au poids avec le plus grand soin.

II. 0^{gr},5125 de la même matière ont exigé une quantité de liqueur titrée représentant 1,36524 d'argent.

III. 0^{gr},918 de la même matière ont donné 0,050 d'eau et 0,3955 d'acide carbonique.

Si nous comparons ces résultats de l'analyse avec ceux que donnerait le calcul d'après la formule C^4HCl^5 , voici ce que nous trouvons :

	I.	II.	III.	Calculé.
Carbone	»	»	11,75	11,87
Hydrogène	»	»	0,60	0,49
Chlore	87,71	87,45	»	87,64.

L'existence et la nature de ce composé une fois mises hors de doute, ainsi que l'analogie qu'il présente, par son mode de condensation, avec les produits qui le précèdent dans la série à laquelle il se rapporte, il restait à examiner l'action qu'il exerce sur lui une dissolution alcoolique de potasse.

La réaction est extrêmement vive et instantanée; aussi, bien que j'aie opéré sur moins de 3 grammes de matière, la chaleur due à cette réaction était telle, qu'on ne pouvait tenir la main sur la petite cornue dans laquelle on avait effectué le mélange. Celui-ci exhalait une odeur que je crus reconnaître immédiatement pour celle du protochlorure de carbone C^1Cl^1 .

Bien que je fusse porté à croire, par le grand dégagement de chaleur qui s'était produit, et par le dépôt abondant de chlorure de potassium, que la réaction spontanée avait dû être complète, je crus devoir, pour perdre le moins possible de la quantité de matière que je pouvais retirer, distiller le mélange presque jusqu'à siccité.

En ajoutant un excès d'eau à la liqueur alcoolique condensée dans le récipient, il s'en sépare immédiatement un liquide très-dense, exhalant l'odeur caractéristique du protochlorure de carbone; on l'a bien lavé à l'eau distillée, séparé ensuite par décantation, puis on l'a distillé, après une digestion de quelques heures, sur du chlorure de calcium bien sec, en rejetant les premières et les dernières gouttes.

La totalité du liquide passa *vers 125 degrés* (le protochlorure de carbone bout à $123^{\circ},9$).

Ce liquide était parfaitement limpide et neutre, et son poids spécifique s'élevait à environ 1,5 (M. Regnault a trouvé 1,6). On peut aisément s'expliquer la différence par cette circonstance, que la petite quantité que j'en obtins ne me permit pas de faire une détermination précise de ce caractère physique.

Voici d'ailleurs les résultats fournis par l'analyse de cette substance :

I. 0^{gr},670 de matière analysés par la chaux ont donné 2,300 de chlorure d'argent équivalant à 84,91 pour 100 de chlore.

La formule



exigerait 85,52 pour 100.

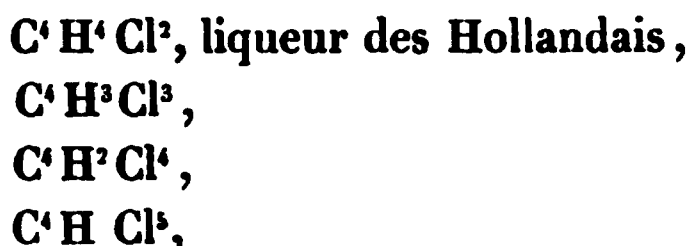
II. 0^{gr},410 de la même matière ont donné 1,408 de chlorure d'argent équivalant à 84,94 pour 100 de chlore.

III. 0^{gr},567 de matière ont donné 0,005 d'eau représentant 0,09 pour 100 d'hydrogène, qu'il faut, sans aucun doute, considérer comme provenant de l'appareil à combustion.

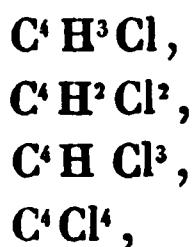
Un accident survenu pendant la pesée de l'appareil condenseur à acide carbonique n'a pas permis de doser le carbone, et le manque de matière m'a mis dans l'impossibilité de faire une nouvelle analyse.

Je pense néanmoins que les données précédentes sont suffisantes pour établir que j'avais obtenu du protochlorure de carbone.

Ainsi se trouve donc complétée la série des dérivés chlorés de la liqueur des Hollandais,



série dont chaque terme, sous l'influence d'une dissolution alcoolique de potasse, perd les éléments de 1 équivalent d'acide chlorhydrique; d'où résulte la nouvelle série de composés chlorés:



dont le gaz oléfiant a été considéré comme le type fondamental.

En résumé, l'objet de cette Note est :

1^o. De faire connaître un nouveau composé chloré C^4HCl^5 dérivé de la liqueur des Hollandais, et que l'on pourra désigner sous le nom de *liqueur des Hollandais trichlorurée*, si l'on suit la nomenclature proposée par M. Regnault; ou

par le nom de *chlorhydrate de chloréthérose*, en suivant la nomenclature de M. Laurent;

2°. De montrer que ce composé vient combler une lacune qui existait dans la série des composés chlorés, dérivant de la liqueur des Hollandais par la substitution successive de 1, 2, 3 équivalents de chlore à la place de 1, 2, 3 équivalents d'hydrogène ;

3°. De montrer que ce composé abandonne à une dissolution alcoolique de potasse les éléments de 1 équivalent d'acide chlorhydrique, comme tous les termes qui le précèdent dans la série, et que le résultat de cette réaction est du protochlorure de carbone C^1Cl^1 .

Observation particulière.

En préparant la liqueur des Hollandais, il m'est arrivé plusieurs fois d'obtenir une substance blanche, cristalline, que j'ai d'abord confondue, et que l'on a sans doute confondue bien souvent jusqu'à ce jour, avec le sesquichlorure de carbone dont elle possède l'apparence.

En recueillant une certaine quantité de ces cristaux, je fus très-étonné de ne pas leur trouver l'odeur du sesquichlorure de carbone, avec lequel ils ont tant de ressemblance.

Je les ai lavés dans l'alcool à 36 degrés, dans lequel ils ne paraissent pas très-solubles; puis je les ai comprimés fortement entre des feuilles de papier buvard, lavés à l'eau, comprimés de nouveau, et enfin, desséchés dans le vide sec, au-dessus de la chaux vive.

Cette matière ne se dissout pas en quantité appréciable dans l'eau bouillante.

Chauffée à la lampe, dans un petit tube d'essai, elle se charbonne un peu, après avoir dégagé d'abondantes vapeurs d'acide sulfureux et d'acide chlorhydrique, sans la moindre trace d'acide sulfurique.

Grillée au contact de l'air, sur une feuille de platine, cette matière ne laisse aucun résidu.

Traitée par l'acide azotique concentré et bouillant ; par l'eau régale, par l'acide chlorhydrique, ou même par l'eau régale mélangée de chlorate de potasse, c'est-à-dire par les oxydants les plus énergiques de la voie humide, elle ne donne pas sensiblement d'acide sulfurique, quoiqu'elle contienne beaucoup de soufre.


Cette substance contient donc certainement du soufre, du chlore et du carbone.

L'humidité et l'acide chlorhydrique qui se déposent assez abondamment dans le tube d'essai semblent y indiquer aussi la présence de l'hydrogène.

Enfin, comme c'est en présence de l'acide sulfureux que s'est formée cette substance, elle est probablement oxygénée.

La petite quantité de matière que je possédais ne m'a pas permis d'en faire l'analyse quantitative ; j'ai cru néanmoins devoir signaler son existence, pour appeler l'attention des chimistes sur cette singulière substance, sur laquelle j'espère revenir plus tard.

Il est inutile de dire que la présence du soufre ou de l'acide sulfureux s'explique naturellement ici par la réaction de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool destiné à fournir le gaz oléfiant. C'est surtout, comme on le sait, vers la fin de la réaction que le dégagement de l'acide sulfureux est abondant ; c'est aussi vers la fin de cette réaction qu'a lieu la production de la matière qui fait l'objet de cette remarque.



PERFECTIONNEMENT APPORTÉ A LA PHOTOGRAPHIE SUR PAPIER ;**PAR M. BLANQUART-ÉVRARD.**

Dans les préparations que j'ai précédemment décrites et expérimentées en présence de la Commission académique, au mois d'avril dernier, une seule opération présentait quelques difficultés sérieuses : c'était celle de l'emploi de l'acide gallique pour faire venir l'image de la chambre noire. Il arrivait souvent qu'une épreuve prise à une trop douce lumière, ou dans une trop grande dimension (ce qui revient au même), ne pouvait obtenir la vigueur et le modelé nécessaires, avant de disparaître, pour ainsi dire, sous la coloration uniforme produite par le mélange de l'acide gallique avec l'acéto-azotate d'argent dont est empreint le papier. Après avoir reconnu que l'acide gallique ne produisait cette coloration uniforme sur l'épreuve que parce qu'il se trouvait combiné *en petite quantité* avec l'acéto-azotate d'argent fourni par l'épreuve, j'ai paré à toute cause de taches en remplaçant par un bain le moyen précédemment décrit. En conséquence, je plonge l'épreuve, au sortir de son exposition à la chambre noire, dans un vase d'une plus grande dimension, couvert d'une couche de 1 centimètre d'acide gallique saturé à froid ; j'agite le bain pendant l'immersion de l'épreuve, et je puis ainsi prolonger l'action de cet acide jusqu'à ce que mon image soit arrivée à la vigueur nécessaire pour assurer un bon résultat. Je lave alors l'épreuve, et je remplace l'acide gallique par une dissolution de bromure de potassium ou de chlorure de sodium, dans laquelle je la laisse pendant un quart d'heure envi-

ron (1). Ce moyen , aussi simple que le précédent présentait de difficultés , assure désormais aux photographistes des résultats complets , en permettant , en outre , d'obtenir des effets puissants , bien qu'éclairés par une lumière douce , ou des portraits de grande dimension , dont les épreuves que je présente aujourd'hui pourront donner un aperçu.



DE LA DIGESTION DES BOISSONS ALCOOLIQUES , ET DE LEUR ROLE DANS LA NUTRITION ;

PAR MM. BOUCHARDAT ET SANDRAS.



Dans les Mémoires que nous avons successivement présentés à l'Académie , et insérés dans les *Annuaire de Thérapeutique* de M. Bouchardat pour 1843 et 1845 , et dans le *Supplément de l'Annuaire* pour 1846 , nous avons traité de la digestion des corps gras , des sucres et des féculents , et nous avons cherché à apprécier le rôle de ces substances dans la nutrition. Pour achever l'étude des aliments dits *de la respiration* , il nous reste à traiter des boissons alcooliques.

L'usage des boissons alcooliques est répandu sur une très-grande partie de la surface du globe ; néanmoins on est loin d'être convenablement éclairé sur le rôle de ces boissons dans la nutrition , et peu d'expériences ont été exécutées à ce point de vue.

Nous avons cherché à connaître avec précision les voies d'absorption des boissons alcooliques , les altérations que ces boissons subissent dans l'économie , et même tâché de

(1) Pour cet

vois de préférence un papier mince.

déterminer la quantité qui peut s'échapper de l'organisme sans altération.

Première expérience. — Un chien affamé par l'abstinence prit avec répugnance la moitié à peu près d'une soupe composée comme il suit :

Huile d'amandes douces.....	50 grammes (1);
Bouillon dégraissé.....	$\frac{1}{2}$ litre;
Pain	50 grammes;
Alcool à 85 pour 100	50 grammes.

Deux heures après ce repas, ce chien fut tué par la section de la moelle allongée. Il n'avait pas présenté les symptômes de l'ivresse, et il ne nous parut point incommodé par ce repas.

L'estomac contenait 51 grammes d'une bouillie demi-liquide, ayant manifestement encore une odeur alcoolique.

L'intestin grêle renfermait une pâte muqueuse d'un blanc verdâtre ayant à peine l'odeur de l'alcool.

Nous recueillîmes 12 grammes d'un chyle laiteux qui n'avait nullement l'odeur d'alcool. Il fut mêlé à quatre fois son poids d'eau, et introduit dans un appareil distillatoire. On chauffa avec la plus grande précaution, et il ne passa point une trace d'alcool; nous isolâmes ensuite de ce chyle, au moyen de l'éther, de l'huile d'amandes douces non altérée.

Deuxième expérience. — Nous injectâmes dans l'estomac d'un chien tenu à la diète absolue depuis vingt-quatre heures le mélange suivant :

Alcool.....	150 grammes;
Huile d'amandes douces	30 grammes;
Gomme arabique.....	2 grammes;
Eau.....	150 grammes.

(1) Un corps gras fut introduit dans cette soupe; car on sait, d'après nos précédentes recherches, que c'est le moyen d'obtenir un chyle abondant.

L'œsophage fut lié immédiatement.

Les phénomènes de l'ivresse ne tardèrent pas de se montrer au plus haut degré, et le chien fut tué, au bout de deux heures, par la section de la moelle allongée.

L'estomac et toutes les parties de l'intestin avaient une odeur d'alcool.

On recueillit le chyle, le sang et la bile :

1°. Le chyle (1) fut étendu de son poids d'eau, et le mélange distillé au bain-marie, au tiers. Le produit de la distillation n'avait aucune odeur d'alcool : il ne contenait aucune trace de ce liquide.

2°. Le sang fut étendu de deux fois son poids d'eau : on chauffa au bain-marie, et l'on recueillit le liquide distillé, qui offrait une légère odeur d'alcool. Le sang n'en contenait cependant qu'une quantité infiniment petite, qu'il nous fut impossible d'apprécier.

Le sang coagulé fut jeté sur un filtre ; ce liquide fut additionné de 1 gramme d'acide sulfurique, et distillé avec précaution. Le liquide distillé n'avait pas l'odeur d'acide acétique : il n'en renfermait aucune trace.

Troisième expérience. — La difficulté qu'on éprouve à faire prendre sans opération, à des chiens, des breuvages alcooliques, nous a engagés à choisir d'autres animaux. Il en est peu qui conviennent mieux pour ces expériences que les oiseaux granivores, tels que les poules, les canards, etc. Non-seulement ils prennent sans répugnance une nourriture alcoolisée, mais encore ils en supportent une assez forte proportion sans être empoisonnés.

Nous fîmes avaler à une poule robuste, en trois reprises différentes, dans l'espace d'un quart d'heure, 20 grammes d'alcool étendu de son poids d'eau. Peu d'instant après la

(1) Ce chyle était abondant, blanc, laitieux. Il s'était coagulé en masse, quoiqu'il eût été recueilli sur un chien dont tout le canal intestinal (le rectum excepté) n'avait l'apparence d'aliments autres que l'émulsion injectée.

dernière prise, notre poule chancela, puis tomba sur le flanc; sa crête changea de couleur, elle devint noirâtre; la respiration s'embarrassa de plus en plus. Elle allait périr d'asphyxie; alors, voulant recueillir son sang, nous lui enveloppâmes la tête, et lui fîmes une saignée au cou. Le sang artériel était noir comme le sang veineux.

Ce sang fut immédiatement introduit dans une cornue, après avoir été étendu de deux fois son poids d'eau distillée. On chauffa avec précaution au bain-marie, et il passa à la distillation un liquide ayant manifestement une odeur d'alcool. Mais la quantité en était si petite, que la liqueur distillée n'avait pas plus de légèreté que l'eau pure.

Le sang coagulé fut jeté dans un filtre, lavé avec de l'eau distillée; les liqueurs furent additionnées de 1 gramme d'acide sulfurique. On distilla au quart avec la plus grande précaution. Le liquide obtenu rougissait le papier de tournesol; il avait une odeur d'acide acétique. Mais la quantité d'acide était si petite, qu'il ne fut pas possible de continuer les essais sur ce produit.

L'absorption du liquide alcoolique a été rapide, dans le cas que nous venons de rapporter. En effet, tout l'appareil digestif fut lavé avec soin; les liqueurs réunies furent distillées, et la quantité d'alcool ne s'éleva pas à 5 grammes.

Ce résultat nous prouve que, dans l'espace de vingt minutes, les trois quarts à peu près de l'alcool ingéré ont été absorbés.

On trouva, de même que dans les expériences suivantes, de l'alcool dans toute l'étendue du tube digestif; mais cela tient, à n'en pas douter, à l'excès de cette boisson, à laquelle ces animaux ne sont pas habitués.

Quatrième expérience. — Dans l'expérience précédente, la dose de l'alcool administré en un quart d'heure avait été trop élevée, puisque l'asphyxie avait suivi cette administration. Tout en conservant cette même quantité (20 grammes d'alcool), nous l'avons fait prendre à une autre poule ro-

buste en quatre reprises différentes, de dix en dix minutes. Quelques minutes après la troisième administration, la démarche devint incertaine, mais la crête conserva sa couleur rosée. Ce ne fut qu'après la quatrième prise que la crête prit la couleur brune du sang veineux; mais l'asphyxie n'alla pas plus loin. Une heure après la première administration, la poule commençait à se tenir sur ses pattes : elle fut tuée alors par l'ouverture de la carotide. Le sang était d'une couleur plus foncée qu'à l'ordinaire : il fut examiné comme précédemment ; mais, à la distillation, nous ne pûmes constater ni la présence de l'alcool, ni celle de l'acide acétique.

Cinquième expérience. — Deux canards affamés mangèrent à discrétion une soupe faite avec 60 grammes d'alcool, 140 grammes d'eau et du pain. Ils ne laissèrent pas un quart du mélange; ils éprouvèrent tous les symptômes de l'ivresse, et furent tués par l'ouverture de la carotide, au moment où l'asphyxie était menaçante.

Leur sang artériel avait une couleur foncée; étendu de deux fois son poids d'eau, il fut introduit dans un appareil distillatoire. On put recueillir un liquide où la présence de quelques traces d'alcool était manifestée par l'odeur. Ce mélange de sang et d'eau fut filtré après coagulation; on y ajouta 1 gramme d'acide sulfurique, on distilla au bain-marie : il passa un liquide ayant une très-légère réaction acide et l'odeur de l'acide acétique.

Sixième expérience. — Un vieux coq fut nourri pendant deux jours d'une soupe faite de pain et d'eau contenant un quart d'alcool; il mangeait ce mélange avec avidité. Deux poules placées avec lui n'y touchaient qu'avec répugnance. Il fut pendant deux jours dans une ivresse continue : on pouvait, à la couleur de sa crête, s'apercevoir que bien souvent il était près d'être asphyxié. Enfin, le troisième jour, il était couché sur le flanc; si on le forçait d

crête indiquait que l'asphyxie était imminente. On ouvrit la carotide; il s'en écoula un sang noir qui fut mêlé avec deux fois son poids d'eau. Introduit dans un appareil distillatoire chauffé au bain-marie, on recueillit quelques grammes d'eau ayant manifestement encore l'odeur alcoolique. Le sang coagulé fut jeté sur un filtre; le liquide, additionné de 1 gramme d'acide sulfurique, fut distillé au bain-marie. On recueillit un liquide rougissant très-faiblement le tournesol, et ayant une faible odeur d'acide acétique.

La petite quantité d'acide qui existait dans cette liqueur ne nous permit pas de faire des expériences précises pour lever toute incertitude.

C'est pour atteindre ce but que nous avons exécuté l'expérience suivante :

Septième expérience. — Deux canards et deux poules à jeun prirent chacun, par force, à l'aide d'un entonnoir, et à deux ou trois reprises, à un quart d'heure d'intervalle, un mélange de 10 grammes d'alcool et de 10 grammes d'eau. Les signes de l'ivresse ne tardèrent pas à se manifester. Quand l'ivresse fut bien prononcée, ces animaux furent tués par section de la carotide. On évitait soigneusement de mêler au sang qu'on recueillait le suintement alcoolique qui s'écoulait de leur bec.

Le sang, mélangé d'eau, fut distillé comme nous l'avons dit précédemment : la présence de l'alcool fut encore bien manifeste par son odeur, mais la quantité en était trop petite pour que nous pussions avoir d'autres preuves de sa présence. Nous n'avons pu ni en faire l'analyse, ni en constater les autres caractères.

Le sang coagulé fut filtré et additionné de 2 grammes d'acide sulfurique. On distilla au bain-marie la moitié du liquide; il rougissait faiblement la teinture de tournesol, et avait une odeur bien manifeste d'acide acétique. On neutralisa l'acidité avec une très-petite quantité de bicarbonate

de potasse. La liqueur fut évaporée lentement au bain-marie dans une capsule de porcelaine; le produit de l'évaporation, quoique extrêmement faible, fut réuni et desséché. On constata qu'il était déliquescent; on y versa une gouttelette d'acide sulfurique, et l'odeur d'acide acétique devint alors bien manifeste.

La faible quantité du produit ne permit pas de pousser plus loin cette recherche.

Après avoir rapporté nos expériences sur les animaux, il nous reste à parler de celles que nous avons exécutées sur l'homme.

Elles sont de deux ordres : 1^o nous avons cherché à préciser la quantité d'alcool qui peut s'échapper de l'économie sans subir d'altération; 2^o nous avons analysé le sang après de nombreuses libations alcooliques.

1^o. Un homme adulte, et habitué aux boissons alcooliques, prit, dans l'espace d'un quart d'heure, 200 grammes d'alcool étendu de 400 grammes d'eau. Les gaz et la vapeur provenant de la respiration furent dirigés dans un appareil de Wolff, entouré d'un mélange réfrigérant. L'opération fut continuée pendant deux heures : le liquide condensé contenait de l'alcool, mais en proportion insignifiante, eu égard à la quantité d'alcool ingéré. Les urines et les autres sécrétions n'en renfermaient aucune trace.

2^o. Un homme adulte but, à un repas, un demi-litre de vin rouge contenant 10 pour 100 d'alcool. Pendant une heure, les gaz et la vapeur provenant de la respiration furent dirigés dans un flacon refroidi, et le liquide obtenu ne contenait que des quantités insignifiantes d'alcool.

3^o. Un homme fut porté à l'annexe, en proie à des accès épileptiformes continuellement renaissants, qui l'avaient pris après trois jours d'orgie et d'ivresse non interrompues. Il venait de boire, en grande quantité, du punch fortement alcoolique : l'attaque était imminente. On fit immédiatement une saignée, puis on administra quel-

ques cuillerées d'un julep additionné d'ammoniaque, et, une heure après, une nouvelle saignée fut pratiquée.

On analysa séparément le produit de ces deux saignées.

Le sang fut délayé dans deux fois son poids d'eau ; on l'introduisit dans un appareil distillatoire, et l'on chauffa au bain-marie. Le sang recueilli en premier lieu donna un produit distillé ayant l'odeur de l'alcool : celui de la seconde saignée ne la possédait aucunement. Ces deux sangs furent jetés séparément sur deux filtres ; les liqueurs filtrées furent aussi additionnées séparément de 2 grammes d'acide sulfurique. On procéda, pour ces deux liquides, à une distillation ménagée ; on recueillit, dans chaque opération, la moitié du produit distillé. Celui provenant de la première saignée rougissait faiblement le tournesol, et avait une très-légère odeur d'acide acétique : il contenait aussi de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition des chlorures du sang. Le liquide provenant de la seconde saignée rougissait aussi faiblement le papier de tournesol : on y reconnut encore la présence de l'acide chlorhydrique, mais on ne put y constater celle de l'acide acétique.

Les résidus des deux distillations qui étaient restés dans la cornue furent saturés séparément avec de la potasse, puis on y ajouta quelques gouttes du réactif de Frommherz ; on chauffa, et, dans les deux résidus, on constata la présence de quelques traces de glucose.

On voit, d'après ces expériences, avec quelle rapidité disparaît du sang, non-seulement l'alcool, mais encore le produit qui en dérive. Le glucose persiste plus longtemps dans le sang que les alcooliques.

En comparant et en réunissant les résultats des expériences que nous venons d'exposer, on peut se faire une idée nette sur les voies d'absorption des boissons alcooliques, sur les altérations que ces boissons subissent dans

l'économie animale, et sur le rôle qu'elles jouent dans la nutrition.

Commençons par remarquer que, pour les boissons alcooliques, le premier temps de la digestion proprement dite, qui consiste dans une dissolution, manque, comme il manque aussi dans la digestion des corps gras. Les boissons alcooliques ne subissent dans l'appareil digestif d'autres altérations que d'être étendues par le suc et le mucus gastriques, la salive et les autres liquides qui peuvent être versés dans l'appareil digestif.

L'absorption des boissons alcooliques s'effectue, comme M. Magendie l'avait déjà constaté (*Physiologie*, 2^e édition, page 187), par l'intermédiaire des veines.

C'est particulièrement dans l'estomac que cette absorption a lieu. Quand les boissons alcooliques sont données, soit en grand excès, soit mélangées avec du sucre, cette absorption peut se continuer dans tout le reste des intestins.

Les vaisseaux chylifères ne contribuent nullement à l'absorption des boissons alcooliques. Après leur ingestion, le chyle peut être très-abondamment recueilli si ces boissons ont été données avec des aliments gras. Dans ce cas, le chyle ne renferme aucune trace appréciable d'alcool.

Les boissons alcooliques étant introduites dans le torrent de la circulation, l'alcool n'est éliminé par aucun des appareils sécréteurs. Une petite proportion est seulement évaporée par les poumons, et peut être recueillie avec les gaz et les vapeurs qui s'exhalent continuellement par cet organe.

Si l'alcool est introduit dans l'appareil circulatoire en quantité trop élevée, le sang artériel conserve la coloration propre au sang veineux ; l'alcool peut déterminer alors tous les accidents de l'asphyxie.

L'alcool, s'écarter de l'oxygène incessamment in-

introduit dans l'économie par la respiration, peut être immédiatement converti en eau et en acide carbonique; mais dans plusieurs de nos observations nous avons obtenu un produit intermédiaire de sa combustion, l'acide acétique.

L'alcool et les produits qui en dérivent disparaissent rapidement de l'économie. Lorsqu'il est introduit simultanément avec du glucose ou de la dextrine, sa destruction est plus rapide que celle de ces derniers corps.



MÉMOIRE

Sur la conductibilité des substances cristallisées pour la chaleur;

PAR M. H. DE SENARMONT.

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 27 septembre 1847.)

Tous les phénomènes physiques qui se passent à l'intérieur des corps, de molécule à molécule, et dépendent, soit de l'arrangement de ces molécules, soit des forces qui les réunissent, présentent un intérêt particulier. C'est par là qu'on peut, en effet, espérer de jeter quelque jour sur le problème si obscur de la constitution intime des solides. Mais si l'on veut retrouver dans les phénomènes l'influence des forces moléculaires, il est indispensable que ces forces soient semblablement coordonnées dans toute l'étendue du milieu matériel, et ne forment pas des systèmes partiels, dont les résultantes opposées puissent s'équilibrer et se détruire. Il faut, par conséquent, que les molécules elles-mêmes aient pu s'arranger librement, en obéissant à leurs actions mutuelles et aux lois d'une structure régulière, afin que les effets contraires d'un nombre infini de groupes moléculaires, dirigés dans tous les sens, ne viennent pas s'annuler en se compensant, comme cela ne peut manquer

d'avoir lieu dans les corps appelés homogènes, qui ne sont autre chose que le produit d'une agrégation confuse.

Une condition paraît donc indispensable au succès de la plupart des recherches physiques sur les solides : c'est d'expérimenter sur des substances régulièrement cristallisées. Aussi l'une des parties les plus importantes de l'optique est-elle fondée tout entière sur les propriétés des cristaux. C'est en opérant sur des cristaux que M. Mitscherlich a rencontré d'intéressantes découvertes dans l'étude jusque-là si stérile des dilatations; et M. Savart a dû à la même méthode des résultats non moins remarquables.

Au nombre des propriétés générales des corps intimement liées à leur constitution moléculaire, il en est une qui mérite d'être étudiée à ce point de vue : je veux parler de la conductibilité. Mais s'il est déjà difficile d'aborder ce genre de recherches par une méthode absolument irréprochable, quand l'observateur peut à son gré modifier la forme et les dimensions des corps sur lesquels il opère, la difficulté s'accroît singulièrement quand il n'a à sa disposition que des cristaux fort petits, auxquels on ne peut à volonté donner toutes les formes, et sur lesquels cependant l'expérience est bien plus compliquée, puisque la conductibilité peut varier avec la direction que l'on considère.

J'insiste à dessein sur ces difficultés sans nombre; elles doivent en même temps servir et d'explication et d'excuse aux imperfections de ce travail, qu'il faut regarder seulement comme une première ébauche.

Considérons une plaque mince, circulaire, homogène, ou composée de cylindres homogènes concentriques. Supposons maintenant que l'axe central soit fortement chauffé : il est évident, à cause de la symétrie, que la chaleur se propagera circulairement autour du centre, et que les lignes isothermes sur chaque base seront des cercles. Mais si la plaque n'est homogène, si elle est cristallisée, on n'a

plus aucune raison de regarder à priori la conductibilité comme égale en tous sens. Les courbes isothermes ne seront plus, en général, représentées par des cercles concentriques, elles différeront de forme quand les plaques seront taillées suivant des sens différents dans le cristal ; il pourra même arriver, si la normale à la plaque n'est pas une ligne de symétrie, que ces courbes isothermes ne se correspondent pas sur les deux bases du cylindre.

Dans chaque cas, les rayons vecteurs de ces courbes doivent s'allonger dans le sens de la plus grande conductibilité. La situation des rayons vecteurs maximum ou minimum permettra donc de reconnaître la direction de la plus grande et de la plus petite conductibilité, le rapport entre les longueurs de ces rayons étant d'ailleurs une certaine fonction du rapport des conductibilités elles-mêmes.

Il s'agit, par conséquent, de trouver les moyens d'échauffer une plaque cylindrique suivant son axe, et de reconnaître sur les bases du cylindre la forme et la situation des courbes isothermes.

J'ai employé trois moyens différents d'appliquer la chaleur.

J'ai projeté sur le centre de la plaque l'image du soleil formée par une première lentille de large ouverture, et rétrécie par une seconde lentille d'un court foyer. Par cette méthode, on aurait le double avantage de laisser intacte la plaque cristallisée, et d'opérer au besoin en polarisant la chaleur. Mais, d'un autre côté, on ne peut pas toujours disposer des rayons solaires, et il est incommode d'opérer sans héliostat. Le petit nombre d'essais que j'ai faits par ce procédé m'a suffi pour constater qu'il serait d'ailleurs d'une exécution facile.

J'ai enfilé la plaque percée à son centre sur un fil de platine légèrement conique, et traversé par un courant voltaïque. Le fil échauffait la plaque par contact. Ce moyen exige une pile assez forte ; il est difficile, d'ailleurs, de

grader la chaleur, et quelquefois le cristal se brise par l'application brusque d'une haute température.

Enfin, j'ai remplacé le fil de platine par un tube d'un métal bon conducteur, d'argent par exemple. Au lieu d'employer un courant voltaïque, j'ai soudé la partie inférieure du tube horizontalement; et, après l'avoir chauffée avec une lampe, je déterminais un courant d'air ascendant intérieur au moyen d'un aspirateur. Bientôt la partie verticale du tube échauffait la plaque en s'échauffant elle-même par la conductibilité intérieure du métal et par le contact du courant d'air chaud.

Ce moyen est inférieur au précédent, qui permet de réduire, au besoin, le centre d'échauffement à un point presque rigoureusement mathématique, mais il est moins embarrassant; et comme les autres déterminations ne comportent pas elles-mêmes une grande exactitude, c'est celui que j'ai constamment employé.

Il faut avoir soin, dans tous les cas, de garantir la plaque des rayonnements et des courants d'air par des écrans convenablement disposés, et de la faire, de temps en temps, tourner autour de son centre, afin d'éviter les irrégularités qui proviendraient d'un contact plus ou moins parfait des parois du trou central avec la source de chaleur. Ce trou doit être préalablement rodé sur le tube ou sur le fil qui servent de support.

Les procédés en usage pour déterminer les températures dans presque toutes les anciennes expériences de conductibilité sont tout à fait impropres à la question qui nous occupe; et les expériences de M. Langberg ont suffisamment démontré qu'ils étaient inapplicables dans les cas même où on les avait employés. Ce physicien a remplacé les thermomètres par les pinces thermo-électriques que l'on doit à M. Peltier, et j'ai aussi cherché à déterminer de cette manière les températures sur divers points du contour des plaques dont j'ai fait usage:

mais je n'ai pas tardé à reconnaître que ce mode d'observation, d'ailleurs assez simple, est sujet, dans ce cas, à des difficultés qui paraissent insurmontables. On n'oubliera pas, en effet, qu'il me fallait opérer sur des plaques dont les diamètres n'ont jamais dépassé 38 millimètres. Les pinces se trouvaient, par conséquent, placées tellement près de la source de chaleur, qu'il était impossible de les soustraire à son influence directe, et qu'il n'y avait plus à compter sur les indications du galvanomètre.

Renonçant donc aux mesures et aux déterminations numériques, j'en suis simplement revenu au procédé purement démonstratif dû à Ingenhouz. Si cette méthode ne fournit pas de mesures rigoureuses, elle a au moins l'avantage de peindre aux yeux la marche du phénomène, qu'elle représente en quelque sorte graphiquement, puisqu'elle dessine à chaque instant sur la plaque la forme et la position d'une ligne isotherme tout entière.

J'ai fait usage d'un enduit de cire vierge, ou de cire mélangée d'huile d'olive. Ce dernier est plus fusible, mais plus mou, et en somme moins convenable.

La cire, en se fondant, se retire comme si elle cessait de mouiller le corps, à mesure qu'il est plus échauffé. Elle s'accumule en forme de bourrelet liquide, sur la ligne de démarcation, entre la région de la cire fondue et de la cire figée; il faut donc avoir soin de tenir la plaque bien horizontale. Cette courbe, qui n'est autre chose que la ligne isotherme correspondante à la température de fusion de la cire, se dessine d'autant plus nettement que la plaque est moins conductrice, et que le décroissement des températures est plus rapide : aussi son contour est, en général, mieux terminé et plus régulier sur les plaques minces que sur les plaques épaisses.

Après que la plaque est refroidie, la courbe extrême qui limitait la fusion est encore très-distincte sur la cire figée; de sorte qu'après avoir tracé la direction et les extrémités

des diamètres maximum et minimum, on pourra les mesurer, et déterminer le rapport de leurs longueurs et leur inclinaison sur les axes cristallographiques.

Comme l'ellipticité n'est jamais très-prononcée, il est évident que ces deux déterminations, la seconde surtout, ne peuvent être fort exactes. On trouve cependant, si l'on opère avec quelque soin, une régularité qui dépasse ce qu'on pouvait attendre a priori d'un pareil moyen d'observation.

On remarquera, en passant, que le centre d'échauffement ne se réduit pas en réalité à un point mathématique. Dans mes expériences, il occupait toute la surface d'un petit cercle dont le diamètre a varié de 1^{mm},5 à 2^{mm},5. Il est évident que cette circonstance tend à diminuer d'autant l'ellipticité des courbes isothermes.

Expériences sur des plaques homogènes.

J'ai opéré sur deux plaques circulaires de glace de 40 millimètres et de 50 millimètres de diamètre, et de 1^{mm},5 d'épaisseur, ainsi que sur un fragment de forme triangulaire de la même glace, à peu près de même surface que le plus petit cercle. J'ai employé également une lame circulaire de zinc de 0^{mm},5 d'épaisseur et de 50 millimètres de diamètre.

Les courbes isothermes sont, comme on devait s'y attendre, des cercles concentriques à la source. La ligne de démarcation qui circonscrit la région de la cire fondue se montre constamment circulaire pendant toute la durée de l'expérience. Le contour triangulaire a paru sans influence, parce que la limite de la cire fondue ne s'est jamais approchée du bord de la plaque; cette limite est très-mal terminée sur le zinc.

Il aurait été très-intéressant de soumettre aux mêmes épreuves des substances cristallisées dans le système régulier; mais le sel ϵ s'écrapite trop fortement quand on le chauffe, et on ne peut procurer d'échantillons conve-

nables de spath fluor ou de pyrite. La grande quantité d'eau de cristallisation contenue dans l'alun le rend absolument impropre à ces expériences.

Expériences sur le spath calcaire.

Sur une plaque normale à l'axe de symétrie, la cire fondue dessine, pendant toute la durée de l'expérience, un cercle concentrique au point d'échauffement. J'ai opéré sur deux lames de ce genre : l'une, circulaire, de 1 millimètre d'épaisseur et de 20 millimètres de diamètre; l'autre de 0^{mm},75 d'épaisseur, dont le contour était un triangle équilatéral de 30 millimètres de côté, formé par les biseaux naturels des faces de clivage.

Sur des plaques parallèles au clivage naturel, et, par conséquent, inclinées de 45 degrés environ à l'axe de symétrie, la cire fondue dessine des courbes sensiblement circulaires, concentriques au point d'échauffement. Ces courbes montrent une tendance habituelle à s'allonger à peu près dans le sens de la section principale; mais cette tendance est si faible, qu'elle disparaît la plupart du temps dans les irrégularités de l'expérience. Elle ne peut même se remarquer que sur des plaques fort minces.

J'ai opéré sur trois plaques circulaires : l'une de 4 millimètres d'épaisseur et de 29 millimètres de diamètre; l'autre de 2^{mm},5 d'épaisseur et de 33 millimètres de diamètre; la troisième de même diamètre et de 0^{mm},75 d'épaisseur; enfin, sur une quatrième plaque, losange, épaisse de 0^{mm},50 et de 23 millimètres de côté, bordée par des biseaux de clivage.

Sur des plaques parallèles à l'axe de symétrie, et dont le plan était normal à l'une des faces du rhomboèdre primitif, la région de la cire fondue est circonscrite, pendant toute la durée de l'expérience, par une ellipse fort régulière et bien prononcée, dont le plus grand diamètre est exactement dirigé suivant l'axe de symétrie. J'ai opéré sur

deux plaques différentes : l'une, circulaire, de 1^{mm},5 d'épaisseur et de 22 millimètres de diamètre ; l'autre de 5^{mm},75 d'épaisseur, de forme losange, et de 28 millimètres de côté, terminée par des faces naturelles de clivage. Je n'ai remarqué aucune différence dans les deux cas, et j'ai pris sur ces plaques les mesures suivantes :

		GRAND AXE.	PETIT AXE.	RAPPORT.
		mm	mm	
Plaque circulaire.....	1	10,0	9,00	1,11
	2	13,0	11,75	1,19
	3	12,0	11,00	1,09
	4	9,0	8,00	1,12
	5	8,0	7,20	1,11
Plaque losange.....	1	10,0	9,00	1,11
	2	11,0	10,00	1,10
	3	11,5	10,50	1,09
	4	11,5	10,25	1,12
	5	8,0	7,00	1,14
Moyenne				1,118

Ces expériences démontrent que l'axe de symétrie est une direction de plus grande conductibilité (on remarquera que le spath est un cristal répulsif), et que cette conductibilité a des valeurs minima égales, suivant toutes les normales à cet axe.

Expériences sur le quartz.

Le quartz paraît encore meilleur conducteur que le spath, et les contours du champ en fusion ne sont pas aussi nettement accusés.

Une lame de quartz normale à l'axe de symétrie présente des cercles pour courbes isothermes. J'ai opéré sur une lame de 4^{mm},25 d'épaisseur en hexagone régulier de 13 millimètres de côté. Cette plaque, examinée à la lumière polarisée, présente une homogénéité parfaite.

Sur une lame parallèle à l'axe de symétrie, et dont le plan était parallèle à une face du prisme hexagonal, les courbes isothermes possèdent une ellipticité parfaitement régulière et des plus prononcées. J'ai opéré sur une lame carrée de 27 millimètres de côté; les bords étaient parallèles et perpendiculaires à l'axe de symétrie; son épaisseur était de 2^{mm},4.

Les limites du champ en fusion ne se sont jamais assez approchées des bords de la plaque pour avoir pu être influencées par la forme de son contour. L'homogénéité de cette plaque avait été vérifiée au moyen de la lumière polarisée, en la croisant avec une autre lame parallèle, d'une épaisseur uniforme et convenable pour développer des couleurs.

Le plus grand diamètre des courbes isothermes est toujours parallèle à l'axe de symétrie. J'ai pris sur cette plaque les mesures suivantes :

GRAND AXE.	PETIT AXE.	RAPPORTS.
mm	mm	
12,50	9,75	1,28
11,60	8,50	1,35
10,00	7,50	1,33
12,00	9,00	1,33
13,75	10,00	1,37
18,00	14,00	1,29
15,00	12,00	1,25
9,75	7,50	1,30
Moyenne.....		1,31

Il est évident que, dans le quartz, l'axe de symétrie est encore une direction de plus grande conductibilité (le quartz est un cristal attractif); et que, suivant toutes les normales à cet axe, les conductibilités sont égales, leur valeur atteignant son minimum.

Il est d'ailleurs assez remarquable de voir que le quartz,

dont les constantes optiques diffèrent peu entre elles, comparativement à celles du spath, possède, au contraire, des conductibilités qui diffèrent bien davantage. Le gypse va bientôt nous présenter la même particularité.

Il est permis, d'après ces expériences, de supposer que, dans les milieux constitués comme les cristaux du système rhomboédrique, les conductibilités sont tellement distribuées autour d'un point, qu'en y supposant un centre d'échauffement, et le milieu indéfini dans tous les sens, les surfaces isothermes seraient des ellipsoïdes concentriques de révolution autour de l'axe de symétrie, ou, au moins, des surfaces dont la forme différerait peu de celle d'un ellipsoïde.

Expériences sur le gypse.

L'expérience est des plus faciles sur le gypse, et réussit comme sur le quartz, même en opérant de la manière la plus grossière.

Ainsi, il suffit d'enfiler une lame de forme quelconque, percée et enduite de cire, sur le bec d'un chalumeau d'horloger. On chauffe la plus longue branche de l'instrument sur la flamme d'une bougie, après avoir interposé entre cette flamme et le cristal une feuille de papier en guise d'écran, et en même temps on souffle à la manière ordinaire. Au bout de quelques minutes, on voit la cire fondue dessiner une ellipse constamment orientée de la même manière, par rapport aux clivages parallélogrammiques.

Si, au lieu d'opérer ainsi, on enfle simplement la lame de gypse percée sur une tige cylindrique mince d'un métal bon conducteur, on pourra, après avoir placé un écran par-dessous, faire rougir la tige très-près de cet écran, en dirigeant dessus la flamme d'une bougie, au moyen d'un chalumeau. Le gypse, fortement échauffé, devient, en perdant son eau de cristallisation, blanc et opaque autour du trou. Mais l'influence des conductibilités inégales se fait encore

apercevoir, et le petit cylindre de gypse déshydraté a toujours une base elliptique orientée. Le plâtre cuit étant devenu très-mauvais conducteur, les axes de ces ellipses n'atteignent jamais plus de 3 à 4 millimètres.

J'ai multiplié les expériences sur le gypse, et l'on en trouvera les résultats réunis dans les tableaux suivants. Les courbes isothermes m'ont toujours paru assez régulièrement elliptiques; et, comme le cristal est moins bon conducteur que le spath et le quartz, leur contour est bien terminé.

Les axes de ces courbes ont été tracés *à l'estime* sur la surface des lames, et leur inclinaison sur les clivages a été mesurée au goniomètre d'application; cette détermination est peu susceptible d'exactitude.

Les lames de gypse présentent, comme on sait, deux clivages normaux à leur plan, et inclinés l'un à l'autre d'environ 114 degrés, l'un net et vitreux, l'autre mou et fibreux. Le second tableau donne l'inclinaison du grand diamètre des courbes sur le clivage fibreux.

Plaques circulaires.

ORIGINE des cristaux.		DIAMÈTRES, épaisseurs des plaques.		GRAND AXE.	PETIT AXE.	RAPPORTS.
		mm	mm	mm	mm	
Gypse de Mont- martre.....	1	37	2,50	18,75	15,00	1,25
	2	37	2,00	19,00	15,50	1,21
	3	22	1,00	11,50	9,00	1,24
	4	36	0,75	12,50	10,00	1,25
	5	35	0,50	14,25	11,75	1,21
	6	38	0,25	16,00	13,00	1,23
Gypse secondaire mou.....	1	23	1,25	9,50	7,75	1,21
	2	23	0,75	8,00	6,50	1,23
Moyenne.....						1,23

Plaques de formes irrégulières.

ORIGINE des cristaux.		DIAMÈTRES, épais. des plaques.		GRAND axe.	PETIT axe.	RAPPORTS.	AZIMUTHS.
			mm	mm	mm		° /
Gypse de Montmartre.	1	"	1,50	13,50	11,25	1,21	49.40
	2	"	1,25	12,50	10,00	1,25	49.00
	3	"	1,00	11,50	9,50	1,22	48 20
	4	"	0,50	10,00	8,00	1,25	52.00
	5	"	0,25	10,00	8,25	1,21	50.00
Moyennes.						1,23	49.48

L'axe cristallographique perpendiculaire au plan des lames de gypse est une ligne de symétrie. Il est probable qu'il correspond à un axe principal de conductibilité; et, en effet, si l'on enduit de cire les faces opposées d'une lame de gypse, les courbes isothermes paraissent se correspondre.

Je n'ai pas pu jusqu'ici opérer sur des lames dont les plans seraient perpendiculaires à celui du clivage facile, et dirigés dans différents azimuts. Il est, d'après tout ce qui précède, extrêmement probable qu'on trouverait encore des courbes isothermes elliptiques, mais dont le rapport des axes varierait avec cet azimut.

Les expériences précédentes ne permettent d'ailleurs d'établir aucune relation simple entre la position des axes de conductibilité situés dans le plan des lames, et les axes de cristallisation ou les axes d'élasticité optique. On sait, en effet, d'après M. Biot, que ces derniers font avec la direction du clivage fibreux des angles d'environ 16 et 74 degrés, et, par conséquent, d'à peu près 34 degrés avec les axes de conductibilité.

J'aurais désiré et j'espère encore faire des essais du même genre sur la l'aragonite, le nitre, l'anhydrite et quelques autres, mais je n'ai pu m'en procurer

jusqu'à présent d'assez volumineux. Le borax ne m'a été d'aucun usage , à cause de son eau de cristallisation.

Quoique ces études dussent embrasser un plus grand nombre de matières, il paraît déjà assez probable que , dans tous les milieux constitués comme les cristaux à deux axes optiques , les conductibilités sont tellement distribuées autour d'un point, qu'en y supposant un centre d'échauffement, et le milieu indéfini en tous sens, les surfaces isothermes seraient des ellipsoïdes concentriques à trois axes inégaux, ou des surfaces courbes différant peu de ces ellipsoïdes. Il est assez probable également que les diamètres principaux de ces surfaces isothermes coïncident avec les axes de cristallisation, quand ceux-ci sont en même temps des axes de symétrie. Mais, dans tous les autres cas, on ne voit jusqu'ici aucune relation simple entre la position et la grandeur de ces diamètres, et la position ou la grandeur, soit des axes de cristallisation, soit des axes d'élasticité optique.

Je ne crois pas nécessaire d'insister davantage , en ce moment, sur les conséquences évidentes des résultats que je viens d'exposer; et quoique cette ébauche laisse beaucoup à désirer, on voit assez quel intérêt offriraient ces expériences, étendues à un certain nombre de substances convenablement choisies dans les différents systèmes cristallins.

En effet, les questions à résoudre se présentent en foule :

La conductibilité est-elle la même en tous sens dans les cristaux du système régulier?

Les mêmes lois régissent-elles, comme en optique , les cristaux du système rhomboédrique et prismatique à base carrée?

Comment la nature du cristal attractif ou répulsif influe-t-elle sur la conductibilité, dans le sens de l'axe de symétrie?

Les axes de conductibilité coïncident-ils toujours, comme

les axes d'élasticité optique, avec les axes cristallographiques, quand ceux-ci sont en même temps des axes de symétrie ?

Enfin, les lois de la propagation changent-elles quand la chaleur est polarisée ?

Ce sont là autant de problèmes dont les solutions seraient importantes par elles-mêmes, et parce qu'elles éclairciraient peut-être la question des vibrations longitudinales, ou feraient, au moins, connaître de quels éléments négligés jusqu'ici il est nécessaire de tenir compte dans les théories mathématiques de la propagation de la chaleur. Malheureusement, aux difficultés inhérentes à ces recherches, se joint souvent la presque impossibilité de se procurer des matériaux convenables aux expériences.



RÉFLEXIONS

Touchant les expériences que M. PERSOZ a présentées à l'Académie des Sciences, le 12 février 1844, sur l'engraissement des oies (1) ;

PAR M. V.-A. JACQUELAIN.

(Présentées à l'Académie des Sciences, dans la séance du 11 octobre 1847.)

L'étude expérimentale du développement de la graisse pendant l'alimentation des animaux est un travail qui, pour être conduit à bonne fin, exige un talent d'observation très-scrupuleux, de l'érudition en physiologie animale, et une grande habileté dans l'art d'exécuter une analyse de chimie.

Indépendamment de ces conditions de savoir, difficiles à réunir dans un seul observateur, il se présente un obstacle

(1) Dans le principe, j'ai cru devoir ajourner la publication de cette Note, parce que le travail de M. Persoz n'avait paru que sous forme d'extrait dans le *Compte rendu des séances de l'Académie des Sciences* ; mais, en 1844, les *Annales de Chimie et de Physique* ayant reproduit ses expériences sans addition, je me suis senti libre de soumettre mes réflexions au jugement du public.

plus réel quand on se propose de suivre le développement des êtres organisés, sous le double point de vue de la chimie et de la physiologie.

En effet, l'analyse d'un corps inanimé, avant et après sa transformation en d'autres produits, suffit quelquefois pour nous indiquer ce qu'il a perdu ou gagné durant la série d'actions chimiques par lesquelles il a passé; mais les êtres vivants ne peuvent se prêter à ce genre d'épreuves. C'est pour cette raison qu'il devient très-difficile aujourd'hui d'établir rigoureusement l'équation des substances employées à la nutrition d'un être vivant et de tous les produits qui en résultent.

On peut cependant arriver à des conclusions satisfaisantes si, par des analyses nombreuses et bien méditées, on établit avant tout la composition moyenne de l'indéterminée qui figure dans toutes ces recherches : je veux parler de l'individu soumis au régime d'alimentation.

La question, en effet, de savoir si les animaux composent de toutes pièces, avec des aliments, les principes organiques et organisés qui les constituent, ou bien s'ils opèrent simplement le départ et l'assimilation de ces principes tout formés dans les aliments, devient chaque jour un problème plus intéressant, non-seulement pour l'économie rurale et domestique, mais encore pour l'ordre moral et philosophique.

Dans le cas d'un travail sérieux et précis, en se plaçant toutefois au point de vue de M. Persoz, je pense qu'il aurait fallu commencer par sacrifier un certain nombre de jeunes sujets du même âge, prendre leur poids à l'état frais, traiter séparément les muscles, les vaisseaux, les appareils nerveux, les os, tous les organes thoraciques et abdominaux, le sang, les aliments contenus dans l'estomac, les excréments et les plumes, afin d'en extraire la ou les matières grasses; repeser ensuite ces dernières et tout ce qui précède; après une dessiccation à 130 degrés; exé-

cuter l'analyse organique de chaque masse de matière, en tenant compte des substances minérales qu'elles renferment; constater enfin l'identité ou la dissemblance des matières grasses recueillies et purifiées.

Ce premier travail aurait fourni la composition moyenne des principaux appareils d'organisation d'un certain nombre de sujets.

Cette série d'expériences devait être suivie de l'analyse des aliments qu'on s'est proposé d'administrer, de l'extraction du dosage et de l'analyse des matières grasses qu'ils renferment.

Enfin, pour compléter une œuvre aussi laborieuse, il convenait de soumettre à des analyses du même ordre un sujet nouveau engraisé, après avoir recueilli, analysé les produits perdus, soit par exhalation pulmonaire et cutanée, soit par les excréments et les sécrétions qui s'opèrent dans les plumes de l'animal.

Je viens d'ébaucher le tableau des opérations principales que nécessite l'étude des phénomènes de la nutrition chez les êtres vivants, et chacun a pu se convaincre des conditions toutes privilégiées, de temps, d'instruments de travail et d'instruction dans lesquelles il faudrait placer un observateur pour le conduire à son but.

A défaut de ces ressources résumées en une seule main, nous devons nous applaudir de voir des hommes de divers mérites aborder les questions de détail, et quelle que soit l'issue de leur entreprise, ils ont droit à notre reconnaissance, comme nous avons le droit aussi d'appeler l'attention générale sur les différents points de leurs travaux, afin de discuter et de hâter pour tous la découverte de la vérité.

Tous les chimistes regretteront, je pense, que M. Persoz n'ait donné, dans le *Compte rendu académique* du 12 février 1844, aucuns détails sur le mode d'extraction de la graisse accumu^e les oies après l'engraissement, sur son état de dess^{ec} e le poids en a été pris, sur sa

composition , et, par conséquent, sur son identité avec la matière grasse retirée du maïs.

Ces notions cependant me paraissent indispensables, attendu que, pour déduire de ses expériences la quantité de graisse acquise par les oies, après l'engraissement, il fallait de toute nécessité défalquer celle préexistante dans un sujet d'un certain âge, de la totalité retrouvée dans un autre individu identique, autant que possible, au premier.

Or M. Persoz n'a fait connaître, ni les expériences préliminaires qui pouvaient le conduire à la composition moyenne dont j'ai parlé plus haut, ni les analyses comparées auxquelles je viens de faire allusion : ses conclusions me semblent donc inadmissibles sur quelques points, comme je vais essayer de le démontrer.

Loin de moi la pensée de mettre en doute l'habileté de M. Persoz en ce qui concerne l'extraction de la graisse et son dosage ; seulement je crois utile et à propos d'observer ici qu'en publiant un travail nous prenons pour juge le public : en conséquence, nous devons le mettre en état de reproduire nos observations. La réputation la plus illustre ne saurait nous dispenser de la description d'un procédé d'analyse, et l'avenir pourrait-il jamais apprécier nos degrés de certitude s'il ne possédait pas nos moyens d'observations ?

Page 246 du même *Compte rendu*, M. Persoz s'exprime ainsi :

« Pour pouvoir apprécier la quantité de graisse qui se
 » formait dans les oies, je les pesais toutes à des époques
 » déterminées. Ces pesées se faisaient immédiatement avant
 » le repas du soir, qui avait lieu douze heures après celui
 » du matin ; et, pour approcher le plus possible du chiffre
 » exact de l'augmentation, je retranchais de chacune des
 » pesées le poids de la matière du dernier repas. »

Une objection fort grave s'élève contre ce mode de conclusion ; en effet, le poids réel dont une oie se trouve augmentée entre deux repas consécutifs se compose du poids

des aliments ingérés, moins le poids des excréments, des produits exhalés par la peau, et de ceux perdus par la respiration.

Représentons par a cette augmentation de l'oie; pour évaluer théoriquement la graisse formée en douze heures, il faudrait pouvoir retrancher de a le poids des aliments non digérés, plus celui de tous les liquides sécrétés ou assimilés, autres que la graisse. Or ce terme est une inconnue; par conséquent, la soustraction ne peut s'effectuer.

De plus, le nombre 108 étant arbitraire, l'expression numérique $4^k,055 - 108 = 3^k,947$ ne nous donne qu'un chiffre imaginaire.

Page 250, M. Persoz annonce que :

« Dans les oies n° 1 et n° 6, non-seulement le chiffre » exprimant leur augmentation absolue de poids est inférieur à celui qui représente la totalité de la graisse, mais » qu'il l'est encore à ce même nombre diminué du poids de » la graisse qui devait se trouver dans l'oie maigre. »

M. Persoz, considérant ce fait comme une exception, est disposé à penser que, dans toutes les oies, on aurait pu constater la formation de la graisse aux dépens de la fibre musculaire.

Si j'ai bien compris, la proposition de M. Persoz se réduit aux termes suivants : Les oies que l'on engraisse maigrissent en chair musculaire, et celle-ci se convertit en graisse.

A mes yeux, les deux anomalies signalées pour les oies n°s 1 et 6 ne conduisent nullement à cette proposition, et l'exemple de l'oie maigre pesant, en fibre musculaire, $0^k,88$, tandis que l'oie grasse ne représentait en chair que $0^k,798$, ne saurait pas davantage infirmer cette opinion.

Qui peut assurer que la fibre musculaire de l'oie grasse ne représentait pas, avant l'engraissement, une différence dans le même rapport à celle de l'oie maigre?

Qui pour tant l'opinion de M. Persoz,

affirmer que la disparition de la fibre musculaire ne s'est pas faite par une autre métamorphose; qu'il n'y a pas eu de l'eau perdue par les tissus et de la graisse fixée ?

On ne saurait invoquer, enfin, les rendements de graisse pour appuyer cette conclusion, puisque j'ai signalé plus haut l'incertitude qui enveloppe ces résultats numériques.

Page 251, M. Persoz estime à 10 pour 100 la perte occasionnée dans le maïs par la dessiccation à l'air.

J'ai de la peine à comprendre comment la différence entre le poids de 1 hectolitre de maïs ancien et celui de 1 hectolitre de maïs nouveau exprime directement la perte subie par cette graine après son exposition à l'air.

L'intention de M. Persoz n'était certainement pas de connaître la densité apparente du maïs, car le mesurage à l'hectolitre ou au litre ne lui fournissait pas des volumes égaux de matière. Ce qu'il avait besoin de connaître, c'était la perte éprouvée par le maïs nouveau, desséché à l'air : pour cela, il suffisait de prendre un poids quelconque de maïs nouveau, et de le repeser au bout du temps consacré à sa conversion en maïs ancien.

Le calcul de l'estimation vraie du maïs est donc à refaire.

Que ce nouveau chiffre soit, du reste, inférieur ou supérieur à celui de 15,5, prix vénal de l'hectolitre, nous ne saurions dire, avec M. Persoz, page 252 :

« Cette comparaison entre le prix du maïs et son prix
» réel démontre que la préférence dont il jouit doit être
» due, en grande partie, à une cause, ou plutôt à une qua-
» lité encore inconnue, inhérente à cette semence quand
» elle arrive à un certain degré de vétusté. »

Cette différence prouve seulement, en conservant les chiffres de M. Persoz, que l'estimation commerciale du maïs n'a pas été faite avec justice.

Quant à l'hypothèse sur le maïs ancien, nous attendrons qu'elle se vérifie par l'expérience, avant de dire qu'elle justifie la préférence accordée aujourd'hui à ce maïs.

Enfin, page 253, M. Persoz conclut, d'après ses expériences, « que l'oie ne s'assimile pas seulement la graisse » contenue dans le maïs, mais qu'elle en forme elle-même » une certaine quantité aux dépens de l'amidon, du sucre » de maïs, et peut-être aussi à l'aide de sa propre matière, » puisque la quantité de graisse formée en elle est ordinairement plus du double de celle qui se trouve dans le » maïs. »

On voit qu'il s'agit, dans l'état actuel de la science, de deux opinions diamétralement opposées en apparence, sanctionnées incomplètement par l'expérience, mais qui peuvent cependant se concilier par l'observation de certains faits.

Ainsi, d'après M. Dumas, les animaux trouvent leurs principes constituants tout formés dans les aliments, savoir, les matières amylacées grasses et azotées.

Suivant M. Persoz, indépendamment des matières précédentes qui seraient assimilées par la digestion, l'oie pourrait encore fabriquer de la graisse avec des aliments azotés ou dépourvus d'azote, mais tout à fait exempts de matière grasse.

Tous les chimistes connaissent maintenant la comparaison fort ingénieuse de M. Dumas sur les fonctions providentielles des végétaux et des animaux qui se développent au sein de l'atmosphère terrestre (1).

Ces comparaisons, pleines de vérité quand on les médite sans pousser trop loin les antithèses, ont fait naître, chez plusieurs chimistes, des vues de l'esprit déjà rendues extrêmement probables par les expériences très-intéressantes de MM. Pelouze et Gélis (2).

Ces deux chimistes nous ont appris que le sucre de raisin, en présence de l'eau, de l'air et d'une petite quan-

(1) *Annales de C*

Physique, 3^e série, tome VI, page 386.

(2) *Comptes ren*

l'Académie des Sciences, t. XVI, p. 1263.

tité de caséine, se convertit, à 30 degrés, en acide carbonique, hydrogène et acide butyrique, après avoir subi la fermentation visqueuse et lactique.

Or, si l'on admet que les conditions de cette expérience soient comparables aux phénomènes qui accompagnent et suivent l'acte de la nutrition, en ce qui concerne les matières mises en réaction de part et d'autre, je conçois qu'il soit permis de supposer que l'acide butyrique se produise pendant l'alimentation de certains animaux, par les matières féculentes ou sucrées.

Mais, d'un autre côté, nous savons que l'existence du sucre dans certains végétaux, est intimement liée à la formation des huiles grasses.

Ainsi, le sucre du maïs, du palmier, si abondant avant la floraison de ces végétaux, diminue pendant la floraison et s'épuise en quelque sorte pendant la fructification; enfin, l'existence de la matière grasse dans les graines et son rôle conservateur ne sont plus contestables.

Il suit de là que l'on peut, avec la même apparence de raison que dans le travail de MM. Pelouze et Gélis, faire dériver les matières grasses du sucre ayant perdu de l'hydrogène et du carbone à l'état d'eau et d'acide carbonique.

Ainsi, la préparation des matières amylacées, grasses et protéiques par le règne végétal; la production d'autres matières grasses pendant l'alimentation des oies dans les expériences de M. Persoz, sont des faits qui, loin de s'exclure, se prêtent un appui réciproque.

Pour nous résumer, nous croyons donc très-vraisemblable d'admettre, avec M. Persoz, que l'amidon et le sucre du maïs doivent concourir, avec des matières azotées, à la production de la graisse. Mais de ce que les matières protéiques toutes formées dans les végétaux, associées aux aliments neutres ternaires non azotés, peuvent composer une pâture engraisseuse par voie de digestion, il ne s'ensuit pas que la fibre musculaire de l'oie, l'albumine, la fibrine

de son sang, puissent à leur tour disparaître par voie d'absorption et se convertir en graisse.

Enfin, la discussion à laquelle je viens de me livrer nous montre aussi que les principaux calculs relatifs aux quantités absolues de graisse fixée par les oies mises à l'engrais reposaient sur des bases hypothétiques.

Quoi qu'il en soit, il est un fait qui demeure bien acquis au mérite de M. Persoz, savoir, que la graisse fixée par les oies soumises à un régime surabondant de maïs excède considérablement le poids de la matière huileuse retirée du maïs qui avait servi d'aliment. Ce résultat, du reste, a été pleinement confirmé en 1845 par les expériences fort remarquables et très-précises de M. Boussingault.

~~~~~

**Procédé de fabrication économique du bichromate de potasse, des chromates de plomb et du bichromate de chaux;**

**PAR M. V.-A. JACQUELAIN.**

( Présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 11 octobre 1847. )

En 1844, j'eus l'occasion d'être consulté sur les pertes et les embarras inhérents à la fabrication du bichromate de potasse.

Après des recherches très-diverses, qu'il serait superflu de rapporter ici, j'imaginai un procédé qui me paraît encore très-économique (première condition au point de vue industriel), et dont l'exécution présente une simplicité très-grande, ainsi que des réactions bien tranchées : ce qui allège le travail de la surveillance et garantit la réussite entre les mains des ouvriers les moins expérimentés.

Ce procédé fut exécuté, pour la première fois, en juin 1845, sur 10 kilogrammes, à la fabrique de M. Guérin, ancien professeur de chimie à l'École normale.

Plus tard                      mois de septembre de la même année,  
l'expérience                      rec 50 kilogrammes de minéral



de chrome près Rouen, chez M. Maze, fabricant de soude, et l'un de nos plus habiles manufacturiers.

M. Allain, de son côté, a publié, en novembre 1846, dans la *Revue scientifique*, un procédé qui se rapproche du mien, quant à l'emploi de quelques-unes des matières premières ; mais celui que je vais exposer s'éloigne du précédent, par les détails d'exécution et par l'étude des phénomènes principaux dont la parfaite connaissance est inséparable de toute entreprise industrielle.

Afin que la description de ce procédé soit plus concise et plus claire, je la donnerai sans avoir égard aux doses de matière employées, me proposant de revenir sur ce dernier point à l'occasion du prix de revient.

### *Exposé du procédé.*

1°. Mélanger, dans des tonneaux tournant sur leur grand axe, la craie et le minéral de chrome préalablement amené dans le plus grand état de division. Cette ténuité du minéral s'obtient par la pulvérisation et l'emploi de tamis d'une extrême finesse ; car il importe, par-dessus toute chose, d'avoir une poussière impalpable : plus loin j'en donnerai la raison.

2°. Calciner ce mélange pendant neuf à dix heures, à la température du rouge vif, sur la sole d'un four à réverbère, avec la précaution de l'étaler sous une épaisseur de 5 à 6 centimètres, et d'en renouveler 10 à 12 fois la surface avec le ringard.

Au bout de ce temps, si la flamme a été suffisamment oxydante, la transformation de l'oxyde de chrome en chromate de chaux s'est accomplie. On peut en acquérir la certitude, d'abord par l'aspect de la matière, qui se présente avec une couleur vert jaunâtre (1) ; ensuite, parce qu'elle

---

(1) Cette particularité singulière du chromate de chaux avec excès de base, de conserver la teinte verte de l'oxyde de chrome, a dû faire croire pendant longtemps qu'il ne se produisait pas de chromate de chaux, d'autant plus que l'eau dissout à peine de ce dernier.

possède la propriété de se dissoudre complètement dans l'acide chlorhydrique, à l'exception des parties sableuses.

3°. Arrivé à ce point, on porte la matière, très-friable et poreuse, sous une meule, afin de la diviser; on la délaye avec de l'eau chaude, et, dans la masse liquide constamment agitée, on verse de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la liqueur rougisso faiblement le papier bleu de tournesol.

Ce caractère est l'indice de la conversion totale du chromate de chaux en bichromate, et de la formation d'un peu de sulfate de sesquioxyde de fer.

4°. Alors on fait tomber peu à peu, dans la même liqueur, de la craie délayée, jusqu'à élimination complète du sesquioxyde de fer.

Le bichromate de chaux, dans cette circonstance, n'éprouve aucun changement quant à son état de saturation.

5°. Après un repos, qui n'est pas de longue durée, on décante la liqueur surnageante et limpide, qui ne contient que du bichromate de chaux et très-peu de sulfate de la même base; dans cet état, on peut immédiatement l'utiliser pour produire du bichromate de potasse, des chromates de plomb neutres ou basiques, et même des chromates de zinc, dont on peut prévoir l'application prochaine, puisque l'oxyde de zinc a déjà si heureusement remplacé le carbonate de plomb dans les peintures blanches à l'huile siccative.

On entrevoit, d'après ce qui précède, qu'il est inutile de passer par le bichromate de potasse pour se procurer les chromates insolubles de plomb, de zinc, de baryte, etc., ce qui doit apporter une grande économie dans la préparation de ces produits.

Il suffira donc d'exécuter une double décomposition entre le bichromate de chaux et l'acétate, le sous-acétate de plomb, le chlorure de zinc; ainsi des autres.

Quant au bichromate de potasse, il se produira non moins facilement  pur, en faisant réagir une solution de carbona  vée de soude, sur le bichromate de

chaux; de là il résulte du carbonate de chaux insoluble facile à laver, et du bichromate de potasse en dissolution, qu'il faut enfin concentrer et faire cristalliser, à l'abri des poussières organiques et en l'absence de toute émanation d'acide chlorhydrique.

Il est sous-entendu qu'un fabricant économe et prévoyant pourra tirer parti des eaux de lavages trop faibles pour être évaporées, ainsi que des eaux mères qui refuseraient de fournir du bichromate de potasse, en les faisant servir à la préparation de quelques chromates insolubles employés dans les arts. Ces eaux mères refusent de cristalliser, parce qu'elles renferment toujours un peu de bichromate de soude, dont la base existe toujours en quantité plus ou moins grande dans les potasses du commerce.

Attendu l'extrême solubilité du bichromate de chaux, je ferai remarquer ici que l'on pourrait toujours l'utiliser à la place du bichromate de potasse, en se bornant à l'obtenir pulvérulent, pour le livrer aux fabricants de toile peinte, sous la condition de l'acheter d'après son titre en acide chromique évalué en bichromate de potasse.

Cet essai s'exécute promptement et avec une grande exactitude, en faisant une application de la méthode conseillée par M. Gay-Lussac pour l'essai des manganèses.

Ces détails étant bien compris, chacun peut maintenant se rendre compte des principales difficultés que présente l'ancienne fabrication de bichromate de potasse, et de l'intérêt qu'il y avait à les écarter ou à les vaincre

Ces difficultés sont :

1°. Une surveillance active du contre-maître pour obtenir des ouvriers le renouvellement fréquent des surfaces, au moyen du ringard, afin que le minéral de chrome soit en contact avec l'oxygène de l'air, et qu'il ne séjourne pas, en vertu de son extrême densité, au fond du sel de potasse en fusion. Par mon procédé, le mélange conserve son état pulvérulent.

2°. La détérioration prompte et profonde de la sole du four.

Il est vrai que l'emploi simultané de la potasse et de la chaux, adopté depuis quelques années dans quelques fabriques; ou bien encore, selon M. Allain, l'emploi de la chaux, du salpêtre et du bioxyde de manganèse, diminuent considérablement la fusibilité du mélange; d'où il résulte un contact moins prolongé, moins immédiat avec la sole: mais ces mélanges demeurent pâteux, et l'air n'agit plus qu'à la superficie des parties agglomérées. Dans le procédé que je propose, la sole n'éprouve aucune corrosion notable.

3°. Quel que soit le mélange alcalin, la perte de 8 à 9 pour 100 de potasse ne saurait être évitée à la température du rouge blanc. Avec la craie, on n'éprouve aucune perte d'alcali.

4°. La perte de la potasse à l'état de silicate est encore plus forte, et l'on sait que la présence de la silice dans le bichromate de potasse est un obstacle à la cristallisation.

5°. L'embarras de s'arrêter juste au point convenable pour convertir le chromate en bichromate.

Quand on dépasse la dose d'acide sulfurique, on met en liberté de l'acide chromique, et pendant la concentration des liqueurs, les poussières organiques se brûlent aux dépens de son oxygène; d'où il résulte du sulfate de chrome vert et incristallisable, qui brunit le bichromate de potasse, au point qu'il faut concentrer à siccité pour calciner de nouveau toute sa masse. Toutes ces incertitudes disparaissent dans le procédé que je propose.

6°. La pulvérisation imparfaite du minéral multiplie les calcinations, ralentit les actions chimiques, et, par conséquent, occasionne une dépense considérable de combustible.

Je ne saurais trop insister sur l'extrême division du minéral. La mine de chrome nous offre deux propriétés qui rendent sa préparation et son oxydation fort pénibles: je veux parler de sa dureté et de sa compacité. Cette dernière

est si grande, qu'il n'y a pas d'imbibition possible pour les particules de ce minerai, de telle sorte que les liquides alcalins, malgré le concours d'une température très-élevée, ne peuvent user que la superficie de ces particules.

Je suis convaincu par expérience qu'il y aurait encore du bénéfice à soumettre la poudre la plus fine à une lévigation méthodique, afin de séparer encore la poussière impalpable de celle qui ne l'est pas, et qui accompagne toujours la première dans le travail des tamis les plus fins et les mieux conditionnés. Quant à la dessiccation de la poudre, elle se ferait en utilisant la chaleur perdue par le rayonnement de la maçonnerie du four à réverbère.

Il me reste maintenant à faire connaître la proportion des matières employées, ainsi que le prix de revient de cette fabrication, en faisant l'estimation des produits consommés et obtenus d'après un cours moyen :

|                                                          |        |
|----------------------------------------------------------|--------|
| 100 kilogrammes de minerai pulvérisé à 53 pour 100       | f c    |
| d'oxyde de chrome.....                                   | 45.00  |
| 90 kilogrammes de pierre à chaux pulvérisée, ou 50 kilo- |        |
| grammes de chaux vive.....                               | 1 80   |
| 52 <sup>kil</sup> ,5 d'acide sulfurique ordinaire.....   | 10.50  |
| 55 kilogrammes de potasse brute à 62 pour 100 de po-     |        |
| tasse anhydre.....                                       | 49.50  |
| Combustible pour 15 heures de chauffe.....               | 15.00  |
| Main-d'œuvre.....                                        | 6.00   |
|                                                          | <hr/>  |
|                                                          | 127.80 |

Or 53 kilogrammes  $\text{Cr}^3 \text{O}^3$  fournissent en bichromate de chaux, 110 kilogrammes, lesquels correspondent à 126<sup>kil</sup>,6 de bichromate de potasse :

|                                                    |       |
|----------------------------------------------------|-------|
| Soient 125 kilogr. pour 128 fr., le kilogr. coûte. | f     |
| Et se vend.....                                    | 1,024 |
|                                                    | 3,50  |
| Bénéfice.....                                      | <hr/> |
|                                                    | 2,476 |

c'est-à-dire 240 pour 100, si l'on arrondit les nombres  
31.

L'équivalent du bichromate de chaux étant plus faible que celui du bichromate de potasse, il s'ensuit que le kilogramme du bichromate de chaux coûterait 1<sup>f</sup> 16<sup>c</sup>, au lieu de 1<sup>f</sup>, 0246, prix de revient du bichromate de potasse. Mais 110 kilogrammes de bichromate de chaux représentent 280 kilogrammes de chromate neutre de plomb, tandis que la même quantité de bichromate de potasse n'en produirait que 240 kilogrammes.

Différence en faveur du sel de chaux, 37 kilogrammes.

La vente réaliserait donc un bénéfice qui couvrirait les 0<sup>f</sup> 13<sup>c</sup>, dont le prix de revient du bichromate de chaux surpasse celui du bichromate de potasse.

En résumé, il y aurait des bénéfices réels, soit à produire du bichromate de potasse, soit à préparer des chromates insolubles au moyen du bichromate de chaux.



## EXAMEN D'UNE MATIÈRE GRASSE ET D'UNE MÈCHE TROUVÉES DANS UNE LAMPE ANTIQUE ;

PAR M. HENRI BRACONNOT.

### *Examen de la matière grasse.*

M. Laurent, conservateur du Musée d'Épinal, m'a remis, pour l'examiner, une petite quantité de matière grasse et de la mèche contenues dans une lampe antique.

Cette lampe, en bronze, munie d'une longue chaîne du même métal destinée à la suspendre, a été trouvée dans les ruines de Grand (1), et paraît remonter au iv<sup>e</sup> siècle.

---

(1) Petit bourg du département des Vosges qui offre le plus vif intérêt sous le point de vue archéologique. Ses anciennes voies romaines, ses monuments nombreux et gigantesques, tels qu'un vaste amphithéâtre, qui, d'après des calculs, contenait pas moins de vingt mille personnes; des établissements publics, beaucoup de médailles, des statues, des bas-reliefs, des frises, etc., dont le dessin et l'exécution remontent aux

La matière grasse qu'elle renfermait est d'un blanc jaunâtre tirant un peu sur le vert; elle est sèche, friable, et se laisse facilement écraser entre les doigts, comme le gras des cadavres formé depuis longtemps, avec lequel elle offre, du reste, beaucoup de ressemblance. Exposée à la chaleur, elle se liquéfie en un liquide brunâtre qui, en se refroidissant, acquiert une demi-transparence et la consistance de la cire; frottée sur un corps dur, elle produit exactement, comme celle-ci, un enduit vernissé brillant. La même matière, réduite en poudre, a été mise en ébullition, à plusieurs reprises, avec de l'alcool à 36 degrés Baumé; il est resté indissous un résidu d'un vert sombre, sur lequel je reviendrai dans un instant. Les liqueurs alcooliques, réunies, ont laissé déposer, en se refroidissant, une substance très-blanche en flocons gélatineux, qui, rassemblés sur un filtre, a pris une couleur verdâtre due à la présence de l'oxyde de cuivre. Cette substance paraissait avoir les caractères de la cérine, et se fondait à la température de 64 degrés; cependant, comme elle pouvait être le résultat de la combinaison de l'oxyde de cuivre avec un acide gras, pour lui enlever cet oxyde, je l'ai exposé à l'action de l'acide chlorhydrique étendu, qui, sous l'influence de la chaleur, lui a fait perdre sa couleur verdâtre, sans toutefois la rendre plus soluble dans l'alcool bouillant qu'auparavant. La potasse saponifie partiellement cette matière; en traitant le savon par l'alcool froid, celui-ci en sépare du margarate de potasse, et il reste une matière très-blanche, assez abondante, qui m'a offert toutes les propriétés de celles que MM. Félix Boudet et Boissenot ont

---

beaux temps de l'architecture romaine; enfin, des morceaux plus ou moins considérables de porphyre et de granit parfaitement polis et taillés, etc., attestent que Grand était autrefois une ville d'une haute importance. Elle était consacré au dieu Mars, et a été longtemps le théâtre de la guerre. Il paraît qu'elle fut détruite au <sup>v</sup><sup>e</sup> siècle, lors de la grande invasion des Barbares.

désignée sous le nom de *céraïne* (1) ; substance qui , pour le dire en passant , me paraît assez semblable à la myricine. Quoi qu'il en soit , il me paraît déjà bien démontré que le corps gras de la lampe antique était originairement de la cire ordinaire , puisqu'on y retrouve la cérine , principe que John a indiqué dans la cire d'abeilles , et qui pourrait bien n'être lui-même que le résultat de l'union intime de la myricine avec la margarine.

La liqueur alcoolique , séparée de la cérine verdâtre , a laissé , après son évaporation , un acide gras , blanc , dur , cassant , fusible à environ 51 degrés. Cet acide se dissout en toute proportion dans l'alcool chaud , sauf un peu de cérine , qu'il est facile d'en séparer. Cette dissolution rougit fortement le papier de tournesol ; abandonnée à l'air , elle cristallise en petits grains d'un blanc mat. Le même acide se dissout instantanément dans l'ammoniaque affaiblie et dans l'eau alcalisée par la potasse , en produisant des combinaisons qui cristallisent en petits grains confus.

Bien que cet acide , formé sans l'intervention de bases alcalines , se trouve en assez forte proportion dans la cire antique , je n'ai pu l'examiner avec plus de détails , n'ayant à ma disposition qu'une petite quantité de celle-ci ; toutefois , les caractères que je lui ai assignés , surtout la forme cristalline en petits grains blancs , opaques , paraissent suffire pour le distinguer de ses congénères , notamment des acides margarique et stéarique , qui cristallisent en aiguilles nacrées. Je propose donc de lui donner le nom d'*acide cérantique*.

Je reviens au résidu d'un vert sombre , sur lequel l'alcool bouillant n'avait plus d'action. Ce résidu a été mis en ébullition avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique , qui a dissous une quantité notable d'oxyde de cuivre et des traces presque imperceptibles de chaux.

---

(1) *Journal de* 1



Il s'est figé, à la surface de la liqueur, une graisse d'un jaune fauve, ayant la consistance et l'aspect de la cire; elle a été fondue plusieurs fois dans l'eau bouillante pour la bien laver.

Cette graisse était mélangée, dans plusieurs points, à une matière brune foncée; cette matière brune, qui participe de la nature des acides gras, se dissout avec la plus grande facilité dans les alcalis affaiblis, ainsi que dans l'alcool froid, en produisant une dissolution brune qui laisse après son évaporation un enduit vernissé brillant qui ressemble à une résine, moins la dureté.

Elle m'a paru provenir de l'altération profonde qu'a dû éprouver, par le temps, le principe colorant de la cire jaune employée pour alimenter la lampe antique. La graisse jaune fauve dont je viens de parler, débarrassée autant qu'il a été possible de la matière brune, fut dissoute en grande partie dans l'alcool tiède; mais malgré l'action réitérée du même liquide bouillant, il est resté un sédiment jaunâtre qui a aussi résisté à l'action de la potasse caustique bouillante.

C'était une matière grasse insaponifiable, et qui, en se figeant, est devenue très-blanche.

Elle avait d'ailleurs toutes les propriétés de la myricine. Le liquide alcoolique, privé, par le refroidissement et la filtration, des dernières portions de myricine qu'il retenait, rougissait fortement le papier de tournesol. Évaporé spontanément, il a fourni jusqu'à la dernière goutte de petits cristaux grenats, opaques, d'acide cérantique, lequel était sans doute combiné à l'oxyde de cuivre dans la graisse de la lampe antique. J'ignore aux dépens de quel principe cet acide gras a pris naissance; mais ce qui me paraît bien démontré, c'est que le corps gras de cette lampe était originairement de la cire jaune, puisqu'on y retrouve encore intacts la cérine et la myricine, ainsi qu'une matière brune qui, selon toute apparence, n'est autre chose que le principe colorant de la cire d'abeilles altéré par le temps.

*Examen de la mèche.*

Une portion de cette mèche, encore bien pénétrée de matière grasse, a été exposée à la chaleur, dans l'eau acidulée, avec de l'acide chlorhydrique qui a dissous l'oxyde de cuivre, tandis que la matière cireuse, jaunâtre, fondue, est venue nager à la surface de la liqueur.

Traitée par l'éther chaud et desséchée ensuite, cette mèche est devenue d'un blanc tirant légèrement sur le fauve et d'un aspect un peu satiné. Elle se désagrégeait facilement en parcelles pulvérulentes par un léger attouchement. Elle était plate, très-mince, tissée beaucoup plus finement que ne le sont nos mèches actuelles; en sorte qu'elle réunissait évidemment toutes les conditions désirables pour n'avoir pas besoin d'être mouchée : en effet, après sa combustion sur une certaine longueur, son bout réduit en cendre, et sortant de la flamme, devait tomber, ce qui n'aurait pas eu lieu si elle avait eu plus d'épaisseur.

Il ne restait plus à connaître que la substance ayant servi à sa fabrication.

Le microscope m'a facilement instruit sur ce point : en effet, les filaments qui la composaient étaient cylindriques, quelquefois articulés, tels, en un mot, qu'ils existent dans le lin; tandis que, comme l'a très-bien observé M. Dutochet, les filaments du coton sont aplatis et tordus sur eux-mêmes.



## **SUR LA COULEUR DE LA GLACE DES GLACIERS ET DES EAUX QUI S'EN ÉCOULENT :**

PAR M. J. DUROCHER.

Les faits cités par M. Martins dans la Note qu'il a présentée dernièrement à l'Académie (1) n'infirmement point

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXIV, page 545.

mes précédentes observations (1); mais je dois ajouter quelques développements pour rectifier ce qui me paraît inexact dans ses assertions.

L'influence qu'exerce l'interposition de l'eau pour contribuer à développer la belle couleur bleue que l'on admire sur les glaciers est démontrée par plusieurs faits, quelle que soit l'explication qu'on veuille en donner. Je citerai seulement un des faits les plus évidents que j'ai observés bien des fois en 1839, à l'époque de mon voyage au Spitzberg. Lorsqu'une masse de glace flottante vient à chavirer, à cause du déplacement produit par la fusion dans son centre de gravité, elle prend un mouvement d'oscillation comme un pendule, et, au moment où émerge l'un des côtés, les portions imbibées d'eau présentent une teinte bleue, d'une intensité très-vive, mais qui s'affaiblit à vue d'œil, à mesure que l'eau, s'écoulant des fissures et des vacuoles de la glace, est remplacée par de l'air. D'ailleurs, les bulles d'air, enchâssées dans la glace blanche des glaciers en bien plus grande quantité que dans la glace bleue, ont pour effet de rendre celle-là opaque : c'est ce qui a lieu aussi pour les substances vitreuses où de l'air est interposé.

Les eaux qui s'écoulent des champs de neige et de glace présentent une teinte bleue tirant sur le vert : c'est un fait général en Norwége, sauf le cas où les eaux sont tout à fait troubles, comme je l'ai indiqué dans le Mémoire dont un extrait succinct a été inséré aux *Comptes rendus* (p. 444). On observe aussi ce fait en Suisse, et il n'a point échappé à l'attention de H. Davy, d'Ebel et d'autres savants ; mais il m'a paru être moins sensible dans ce pays qu'en Norwége, parce que, en raison du plus grand développement des moraines glaciaires, de la plus grande rapidité des torrents, et d'autres causes qu'il serait trop long de détailler, les eaux sont généralement plus chargées de limon, et charrient des

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXIV, page 444.

détritus de natures et de couleurs plus variées, dont elles tendent à prendre la couleur. Il est évident qu'alors la teinte bleuâtre, propre aux eaux de glaciers, doit être pour ainsi dire masquée, et d'autant plus difficilement perceptible, que ces eaux sont plus troubles. Ainsi, me trouvant au milieu des montagnes du Longfield et du Justedal au moment de pluies abondantes, j'ai vu changer la teinte des rivières à mesure que leur volume grossissait, et celles qui, les jours précédents, paraissaient bleuâtres, roulaient alors des eaux limoneuses et d'un gris sale.

Le contraste frappant qu'offrent les eaux du Lougen et de l'Otte-Elv, à leur confluent dans la vallée du Guldbrandsdal, a été expliqué d'une manière très-inexacte par M. Martins, quand il a voulu les assimiler (p. 547) à l'Arve et au Rhône, à deux rivières dont l'une est trouble et l'autre limpide. En effet, le Lougen, qui sort du lac de Lessoe-Verk et qui traverse ensuite le grand lac de Lessoe, est aussi clair que l'Otte-Elv; mais ses eaux ne proviennent qu'en petite partie de champs de neige. D'ailleurs, l'Otte-Elv offre une couleur bleuâtre, non-seulement après s'être purifié en traversant les lacs des environs de Vaage, mais aussi en amont : alors il est d'un bleu sale; sa teinte est pâlie par les poussières grises qu'il tient en suspension, et qui lui enlèvent une partie de sa limpidité sans la rendre tout à fait trouble. Il en est de même des eaux du Broekke-Elv, de l'Eide-Elv et de beaucoup d'autres rivières; quelques-unes, comme le Gronen-Elv (rivière verte), ont une teinte d'un vert bleuâtre.

Passons à la couleur des eaux de glaciers à l'état de repos : sauf la petite flaque d'eau de l'hospice du Grimsel, qui n'est pas alimentée par la fusion de champs de neige, il n'est pas un seul des lacs de la Suisse cités par M. Martins qui n'offre une teinte bleue ou verte ; il a donc simplement confirmé un fait observé depuis longtemps en Suisse. Comme je l'ai dit dans le Mémoire qui doit être publié

prochainement, les différences de couleurs des lacs d'origine glaciérique sont presque toujours comprises entre le bleu et le vert. On a des exemples de ces différences en Norwége comme dans les Alpes : ainsi , le lac qui est à l'extrémité du glacier du Snehattau paraît vert du haut de cette montagne ; néanmoins la plupart des lacs de la Norwége où se jettent les eaux provenant de champs de neige ou de glaciers, tels que les lacs de Lomm, de Vaage, de Stygge, de Bolstad, d'Aardals, etc., ont une teinte bleue plutôt que verte : il y a souvent passage d'une couleur à l'autre. En Suède, au contraire, où le climat et la nature du terrain sont à peu près les mêmes qu'en Norwége, mais où il y a fort peu de neiges permanentes et de glaciers, les eaux des lacs ou des rivières sont généralement grises ou d'un gris verdâtre, comme celles de la plupart des rivières et des étangs que nous avons en France. Je terminerai en faisant observer qu'indépendamment des effets d'optique et d'illumination, il y a, comme l'a ingénieusement expliqué M. Arago (1), des influences diverses, telles que la présence de substances colorées, jaunes ou vertes, qui peuvent modifier la couleur de l'eau et la faire passer du bleu au vert. Ainsi je rappellerai que, d'après M. Davy, quand la teinte d'un lac de la Suisse passe du bleu au vert, c'est que ses eaux se sont imprégnées de matières végétales.

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome VII, page 219

# **SUR QUELQUES PRODUITS DE LA DISTILLATION DES HUILES FIXES AVEC LE SOUFRE ;**

PAR M. THOMAS ANDERSON.

---

De nombreuses recherches ont établi, comme une loi générale, que les produits de la décomposition des matières organiques varient avec les circonstances de l'expérience et la nature des agents sous l'influence desquels elle s'est faite. Si, par exemple, nous analysons l'action de la chaleur seule, nous voyons qu'elle cause une sorte particulière de décomposition caractérisée par un dégagement d'acide carbonique, produit de combinaison de l'oxygène de la matière, soit en totalité, soit en partie avec tout le carbone de cette matière. Cette action est rendue plus sensible, et le nombre des produits formés plus restreint par toutes les circonstances qui peuvent faciliter la formation d'acide carbonique : telle est l'action qu'exerce la présence d'une base qui peut même provoquer ce dégagement lorsque la chaleur est incapable de produire seule la décomposition. Les acides, d'un autre côté, ont un effet complètement opposé : dans certains cas, ils préviennent la formation d'acide carbonique, déterminent l'oxygène à exercer son action sur l'hydrogène du composé, et éliminent ainsi un ou plusieurs atomes d'eau qui, en général, n'existent pas tout formés dans ce corps.

Dans ces exemples particuliers, la décomposition a lieu aux dépens des molécules constituant du composé lui-même. Les substances étrangères ne servent que pour disposer à l'oxydation, dans le premier cas, une partie du charbon ; dans le second, une partie de l'hydrogène des composés. Mais il existe une autre classe d'agents qui, tout en éliminant un ou plusieurs corps, peuvent en même temps se combiner avec les molécules restantes, et former un nouveau dérivé du composé primitif. Ceux des agents de cette classe que l'on a le mieux étudiés sont le chlore, le brome, l'acide azotique et l'ammoniaque, parmi lesquels les trois premiers agissent sur l'hydrogène, et le dernier sur l'oxygène des corps, et forment des composés dont l'étude complète est importante, non-seulement au point de vue purement chimique, mais aussi à cause de la lumière qu'elle semble devoir jeter sur la constitution moléculaire de la matière. En effet, l'objet principal des recherches de la chimie organique doit être actuellement de reconnaître les relations qui existent entre les molécules composantes et les molécules composées ; relations qui, une fois connues, pourraient nous faire espérer d'arriver à quel... assurée sur ce qui regarde le mode

de groupement des molécules élémentaires pour constituer une molécule composée. Le peu de connaissances que nous possédons sur ce sujet viennent presque toutes des recherches faites sur les produits résultant de l'action de divers agents sur les corps organiques; et il est assez ordinaire que, plus les circonstances varient, et plus les points de vue sous lesquels on peut considérer ces réactions deviennent nombreux, plus nous pouvons espérer avec raison d'arriver à un résultat définitif.

Ce sont des considérations de cette nature qui m'ont engagé à commencer des recherches sur l'action du soufre à l'état de liberté sur les composés organiques, sujet jusqu'ici complètement laissé de côté, si l'on en excepte pourtant les curieuses recherches de Zeise (1) sur l'action simultanée de l'ammoniaque et du soufre sur l'acétone, qui donne naissance à une variété remarquable de produits dont il a décrit les propriétés, sans toutefois déterminer leur constitution. Les résultats auxquels je suis arrivé sont consignés dans les pages suivantes. Ils ne doivent être considérés que comme le commencement d'un travail que je désire soumettre à la Société, même dans l'état d'imperfection où il est encore, à cause de l'impossibilité où je suis d'assigner un terme à une série de recherches interrompues par autant de difficultés. Il n'y a que les personnes qui se sont spécialement occupées d'expériences analogues qui puissent avoir quelque idée des innombrables sources d'erreurs qu'elles présentent, ainsi que du temps et du travail nécessaires à leur entier achèvement. Il est certain que j'ai plus d'une fois été sur le point d'abandonner un sujet exigeant un temps aussi considérable en proportion avec les résultats obtenus, et dont l'ennui est encore augmenté par l'odeur nauséabonde des produits, odeur qui est si répugnante, qu'il est impossible de continuer pendant longtemps de suite des expériences sur ces corps.

A l'origine de ces recherches, je me suis appliqué à examiner l'action du soufre sur quelques-uns des composés organiques les plus simples, espérant obtenir ainsi des produits dérivés d'une simplicité correspondante; mes espérances ayant été déçues, je fus contraint d'avoir recours aux huiles fixes, sur lesquelles on sait depuis longtemps que le soufre exerce une action. Le résultat obtenu en chauffant ensemble de l'huile d'olive et du soufre jusqu'à formation d'une sorte de baume a été employé, par les anciens médecins, sous le nom de *baume de soufre*.

Les phénomènes qui se manifestent pendant l'action réciproque du soufre et des huiles fixes sont ceux-ci : A la première application de la chaleur, le soufre fond et forme une couche à la partie

---

(1) *Forhandlingar vid de Skandinaviska nature for skarnes tredje möte*, page 303.

inférieure de l'huile ; mais lorsque la température s'élève , il se dissout lentement en donnant naissance à un liquide épais , gluant , coloré en rouge brun. La température approchant de celle où l'huile fixe se décompose lorsqu'elle est chauffée seule , une action rapide a lieu ; il se forme une telle quantité d'hydrogène sulfuré , que la matière visqueuse se gonfle et occupe un espace égal à plusieurs fois son volume primitif. Si , à ce moment , on laisse refroidir le produit , il se prend en une masse tenace , gluante , adhérant fortement aux doigts , douée d'une odeur sulfureuse désagréable ; si , au contraire , on continue à chauffer , le bouillonnement et le dégagement d'hydrogène sulfuré continuent , et en même temps une huile d'une odeur particulière analogue à celle de l'ail , mais plus désagréable , passe dans le récipient.

Pour l'étude des produits de cette action , le point de départ était la connaissance de la constitution particulière de l'huile dont ils dérivent. Pour cette connaissance , il était nécessaire d'examiner séparément l'action du soufre sur chacune de ces parties : j'ai donc commencé par me servir d'acide stéarique , qui peut aisément s'obtenir pur. L'expérience a démontré qu'aucun de ces produits particuliers ne dérive de lui : car , lorsqu'on le distille avec moitié de son poids de soufre , il ne se dégage que des traces d'acide sulfhydrique , et les produits sont , du reste , identiques avec ceux obtenus par l'acide sans mélange de soufre. Les huiles puantes dérivant donc évidemment , soit de l'acide oléique , soit de la glycérine de l'huile , j'ai préparé de l'acide oléique pur par la décomposition d'une solution éthérée d'oléate de plomb.

Cet acide , distillé dans une grande cornue avec moitié de son poids de soufre , se décompose précisément comme l'huile fixe. L'acide sulfhydrique se dégage en abondance , et les produits de la distillation ne peuvent se distinguer de ceux précédemment obtenus. Je ne pouvais me procurer une quantité de glycérine suffisante pour rechercher séparément les produits de sa décomposition par le soufre ; mais ils doivent être aussi particuliers , car je n'ai pu constater la présence d'acroléine durant aucune des périodes de la distillation d'une huile avec du soufre.

Le produit de la distillation de l'acide oléique était sous la forme d'une huile rouge brun d'une odeur nauséabonde , sous laquelle perce encore celle de l'hydrogène sulfuré. Lorsqu'on la rectifie , cet hydrogène sulfuré disparaît , et les parties qui distillent les premières sont tout à fait transparentes et incolores ; cependant , l'opération continuant , les produits deviennent de plus en plus foncés en couleur , et les dernières parties qui distillent sont à demi solides , à cause du dépôt d'une foule de lames cristallines blanches. Ces cristaux séparés fortement ,

filtration au travers d'une toile , exprimés , plusieurs cristallisations successives



dans l'alcool, jusqu'à ce qu'ils fussent entièrement incolores, sont alors sous la forme d'écailles d'un blanc de perle, acides, totalement insolubles dans l'eau. Il n'y a pas là d'acide sébacique, dont on ne peut, du reste, découvrir aucune trace dans les produits, qui, au contraire, possèdent toutes les propriétés de l'acide margarique. Ces cristaux s'obtenaient au moyen d'acide oléique, préparé en plusieurs fois et avec le plus grand soin, et doivent s'être formés durant la décomposition. Du reste, dans l'intention d'éclaircir entièrement ce point, une certaine quantité du même acide oléique fut distillée seule; on obtint alors des quantités considérables d'acide sébacique, et les derniers produits de la distillation ne déposèrent aucun cristal par le refroidissement, mais restèrent parfaitement fluides. Comme cet acide solide se reproduit en quantités relativement très-petites, et que, du reste, je ne pouvais obtenir de l'acide oléique en assez grande quantité, je me suis servi, pour la préparation de l'acide solide en masse considérable, d'huile pure d'amande (qui, suivant Schübler et Gasserow, ne contient pas du tout de margarine); l'huile que j'employais était spécialement préparée pour ces expériences, et exprimée à une température d'environ 32 degrés. Et, pour constater l'absence complète d'acide margarique dans les produits de sa décomposition ordinaire, une certaine quantité fut distillée seule, les produits rectifiés, et les dernières portions recueillies à part ne déposèrent aucune trace d'acide margarique. J'ai constaté qu'il en est toujours de même pour l'huile d'amande du commerce, pour la fabrication de laquelle on n'emploie qu'une température peu élevée.

Quand on distille l'huile et le soufre dans des proportions considérables, il devient impossible d'agir en mélangeant simplement les matières, à cause de la violence du bouillonnement qui chasserait infailliblement les substances hors de la cornue; après avoir essayé plusieurs moyens, je me suis arrêté à l'emploi de l'appareil dont je donne la figure (voyez *Pl. VI*).

L'huile était placée dans un grand ballon de verre, au col duquel s'adaptaient deux tubes, dont l'un, descendant jusqu'au milieu environ, était fermé à la partie supérieure par un bouchon; l'autre, qui formait le col de l'appareil distillatoire, passait dans un récipient tubulé, maintenu à une basse température par de l'eau froide ou de la glace. A la tubulure était adapté un tube à double courbure, plongeant dans un flacon rempli d'alcool destiné à retenir les parties les plus volatiles entraînées par la rapidité du courant d'hydrogène sulfuré. On élève la température au moyen d'un feu de charbon de bois allumé dans un fourneau qui doit être disposé de telle sorte, que le feu puisse être rapidement enlevé dans le cas où l'action deviendrait trop violente. Il est également à désirer que

le ballon puisse être entièrement plongé dans le fourneau , de manière à être environné d'air chaud de tous côtés. On introduit l'huile dans le ballon , qui ne doit être rempli qu'au cinquième , ou , au plus , au quart. On introduit alors , par le tube droit , du soufre en petits morceaux , et l'on élève doucement la température. Bientôt , lorsque l'effervescence commence , on retire le bouchon du petit tube , et l'on introduit un petit morceau de soufre : on agit de même jusqu'à ce que l'on ait une action régulière. Une huile épaisse , colorée en rouge brun , passe dans le récipient , et en même temps des torrents d'hydrogène sulfuré se dégagent à travers l'alcool ; il y dépose une certaine quantité d'huile , et lorsqu'il s'échappe on peut l'enflammer. Ce gaz brûle alors avec une flamme de 8 ou 9 pouces de long. La principale difficulté de ce procédé consiste à régulariser la chaleur de manière à obtenir une action constante. Si la température du ballon vient à s'abaisser , la matière qui y est contenue devient tellement épaisse , qu'il y en a inévitablement une partie qui s'échappe par l'ébullition. D'un autre côté , une température trop élevée fait marcher l'action avec une violence extrême. J'ai , en général , opéré sur trois livres de matière à la fois ; ce qui demande , pour une distillation complète , une journée entière , pendant laquelle on ne doit pas abandonner l'opération à elle-même , mais rester toujours attentif à régulariser la chaleur et à ajouter le soufre peu à peu. Lorsqu'il a passé dans le récipient une quantité de produit à peu près égale à la moitié de l'huile à distiller , la masse restante devient extrêmement visqueuse , et , à ce moment , il arrive souvent que le ballon casse , que le contenu s'échappe , se répand sur le feu , et brûle avec une flamme jaune et brillante , en exhalant une odeur d'acide sulfureux.

Le produit de la distillation , qui ressemble à celui de l'acide oléique pur , fut rectifié , et les cristaux qui se déposèrent des dernières portions furent exprimés et purifiés par des cristallisations successives dans l'alcool ; ils présentaient alors tous les caractères de l'acide margarique , et donnèrent à l'analyse les résultats suivants :

I. 5,275 grains d'acide ont donné 14,558 d'acide carbonique et 5,919 d'eau.

II. 6,358 grains d'acide ont donné 17,578 d'acide carbonique et 7,212 d'eau.

Ce qui donne , pour 100 :

|                | Expériences. |       | Calcul. |                     |         |
|----------------|--------------|-------|---------|---------------------|---------|
| Carbone.....   | 75,27        | 75,40 | 75,55   | C <sub>34</sub> ... | 2500,00 |
| Hydrogène..... | 12,51        | 12,66 | 12,59   | H <sub>34</sub> ... | 425,00  |
| Oxygène.....   |              | 11,94 | 11,86   | O <sub>4</sub> ...  | 400,00  |
|                |              | 0     | 100,00  |                     | 3325,00 |

Ces résultats s'accordent entièrement avec la formule de l'acide margarique, et furent confirmés plus tard par l'analyse de son sel d'argent et de son éther.

I. 4,643 grains du sel d'argent ont donné 1,325 d'argent, ce qui égale 28,53 pour 100.

II. 7,926 grains du sel d'argent ont donné 2,284 d'argent, ce qui égale 28,70 pour 100.

Le résultat calculé pour le margarate d'argent est 28,65 pour 100.

L'éther était préparé à la manière ordinaire, en dissolvant l'acide dans de l'alcool absolu, et faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans la dissolution. Le produit, qui possédait toutes les propriétés de l'éther margarique, donna à l'analyse les résultats suivants :

5,596 grains d'éther ont donné 15,662 d'acide carbonique et 6,399 d'eau.

|                | Expérience.   | Calcul.       |                       |               |
|----------------|---------------|---------------|-----------------------|---------------|
| Carbone.....   | 76,33         | 76,51         | C <sub>31</sub> ..... | 2850,0        |
| Hydrogène..... | 12,70         | 12,74         | H <sub>31</sub> ....  | 475,0         |
| Oxygène.....   | 10,97         | 10,79         | O <sub>4</sub> .....  | 400,0         |
|                | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> |                       | <u>3725,0</u> |

Ces analyses établissent d'une manière évidente que l'acide produit est de l'acide margarique. Du reste, il n'est pas possible, dans l'état actuel de mes recherches, de donner quelque explication rationnelle sur la manière dont il se forme dans ces circonstances; sa production au moyen de l'acide oléique a cependant déjà été observée par M. Laurent comme étant le premier produit de son oxydation par l'acide azotique. Mais l'action du soufre se présente certainement comme ayant un caractère différent, et ne peut être considérée comme ayant aucune analogie avec celle des agents d'oxydation. Les quantités d'acide margarique produites ne paraissent pas être constantes; elles varient avec la rapidité de la distillation, et sont toujours plus abondantes lorsque l'action a marché lentement. L'huile qui distille antérieurement à l'acide margarique et en même temps que lui, et qui constitue le produit le plus abondant de l'action du soufre sur l'acide oléique et sur l'huile d'amande, est une substance très-complexe, et contient quelques-uns de ces éléments en très-faible quantité: c'est pour cela qu'il m'a été nécessaire d'en préparer beaucoup, et c'est ce qui m'a fait abandonner l'usage de l'huile d'amande pour celui de l'huile de lin, qui est beaucoup moins chère et donne absolument le même produit liquide. Lorsque le composé résultant de

l'action du soufre est rectifié avec soin, les premières portions qui distillent sont parfaitement transparentes et incolores, très-limpides et très-mobiles. Ce liquide bout à 160 degrés Fahrenheit; cependant une faible quantité seulement distille à cette température, et un thermomètre qu'on y plonge monte graduellement, sans indiquer un point d'ébullition fixe. Les premiers essais pour purifier cette huile et en déterminer les divers éléments furent infructueux; de nombreuses analyses des parties les plus volatiles furent faites sans donner de résultats comparables, bien que tout indiquât la présence de carbone et d'hydrogène en proportions à peu près égales. Voici le détail de trois de ces analyses :

I. 4,657 grains de l'huile la plus volatile ont donné 12,688 d'acide carbonique et 5,127 d'eau.

II. 5,501 grains d'une huile moins volatile ont donné 15,762 d'acide carbonique et 6,292 d'eau.

III. 4,191 grains d'une autre partie de l'huile ont donné 12,185 d'acide carbonique et 4,720 d'eau.

Ce qui donne, pour 100 parties :

|                 | I.    | II.   | III.  |
|-----------------|-------|-------|-------|
| Carbone.....    | 75,03 | 78,79 | 79,95 |
| Hydrogène. .... | 12,20 | 12,72 | 12,75 |

Toutes ces huiles, traitées par l'acide azotique fumant, donnaient ensuite un abondant précipité de sulfate de baryte; mais comme les résultats de cette combustion n'étaient pas constants, aucune détermination quantitative ne fut faite. L'action des agents de précipitation sur ces huiles donna cependant une méthode plus satisfaisante pour connaître ses éléments. Avec le sublimé corrosif, elle donne un épais précipité blanc, et avec le bichlorure de platine, un composé jaune dont les propriétés varient faiblement, selon qu'il est préparé avec les parties plus ou moins volatiles de cette huile. L'azotate d'argent et l'acétate de plomb, versés dans une solution alcoolique de cette huile, produisent seulement un léger trouble; mais si l'on fait bouillir, des sulfures d'argent et de plomb se précipitent.

*Composé du mercure.* — Afin d'obtenir ce composé à l'état de pureté, l'huile fut dissoute dans l'alcool, et l'on y ajouta une dissolution alcoolique de sublimé corrosif. Le précipité fut recueilli sur un filtre, et lavé avec de l'éther jusqu'à ce que l'huile fût entièrement enlevée, ce qui exigea l'emploi d'une quantité considérable d'éther. On fait bouillir alors avec beaucoup d'alcool, qui en une partie. Cette dissolution, filtrée à chaud, laisse, déposer le produit à l'état de

pureté ; il est alors sous la forme d'une poudre cristalline blanche douée d'un bel éclat nacré, et présentant au microscope des cristaux d'une forme particulière : ce sont des lames hexaédriques, dont deux des angles opposés sont arrondis, ce qui leur donne une assez grande ressemblance avec la section d'un tonneau.

Ce corps possède, même après de longs lavages à l'éther, une odeur faible, mais désagréable, dont l'intensité s'augmente par la chaleur ; sa poussière irrite le nez. Ce produit est insoluble dans l'eau, qui le mouille avec difficulté ; il exige plusieurs centaines de fois son poids d'alcool bouillant pour se dissoudre, et se dépose entièrement, par le refroidissement, sous forme de cristaux microscopiques. Dans l'éther, il est complètement insoluble ; lorsqu'on le chauffe, il se décompose, en répandant une odeur particulière fort désagréable. La faible solubilité de ses composés dans l'alcool fait de sa préparation en quantité suffisante pour l'analyse une opération fort ennuyeuse, et j'ai cherché en vain un dissolvant plus énergique. Le seul corps que j'aie trouvé qui soit capable d'en dissoudre des quantités notables est l'huile de naphte (*coal-tar naphta*) ; mais son emploi est impossible, car la meilleure que l'on puisse se procurer est encore extrêmement impure, et les cristaux des produits qui y ont été dissous sont toujours colorés en rose ou en violet par quelqu'un des corps étrangers qui s'y rencontrent. L'essence de térébenthine dissout également ce corps, mais à peine autant que l'alcool. Par des dissolutions successives dans l'alcool, j'ai obtenu assez de cette substance pour une analyse, dont voici le résultat :

12,302 grains desséchés dans le vide ont donné 6,592 d'acide carbonique et 3,018 d'eau.

8,061 grains brûlés avec un mélange de nitre et de carbonate de soude ont donné 7,297 grains de sulfate de baryte = 1,0067 = 12,48 pour 100 de soufre. Le mercure et le chlore furent déterminés en même temps, en mêlant la matière avec de la chaux vive et introduisant le mélange dans un tube à combustion, dont l'extrémité était allongée en une olive, dans laquelle le mercure se sublimait ; on la coupait ensuite, on desséchait au bain-marie, et l'on pesait d'abord avec le mercure, ensuite sans lui ; le chlore se déterminait, suivant la méthode habituelle, par le résidu laissé dans le tube.

I. 9,958 grains ont donné 5,976 de mercure, c'est-à-dire 60,01 pour 100, et 4,310 grains de chlorure d'argent, c'est-à-dire 10,67 pour 100 de chlore.

II. 5,797 grains ont donné 2,409 de chlorure d'argent, c'est-à-dire 10,25 pour 100 de chlore.

Ces résultats concordent parfaitement avec la formule



comme on peut le voir par le tableau suivant :

|                | Expériences.  |          | Calcul.       |                      |               |  |
|----------------|---------------|----------|---------------|----------------------|---------------|--|
|                | I.            | II.      |               |                      |               |  |
| Carbone.....   | 14,61         | "        | 14,46         | $\text{C}_{16}$ .... | 1200,0        |  |
| Hydrogène..... | 2,72          | "        | 2,42          | $\text{H}_{16}$ ...  | 200,0         |  |
| Mercure.....   | 60,01         | "        | 60,32         | $\text{Hg}_4$ ...    | 5003,6        |  |
| Chlore .....   | 10,67         | 10,25    | 10,67         | $\text{Cl}_2$ ....   | 885,3         |  |
| Soufre.....    | 12,48         | "        | 12,13         | $\text{S}_8$ ....    | 1005,8        |  |
|                | <u>100,49</u> | <u>"</u> | <u>100,00</u> |                      | <u>8294,7</u> |  |

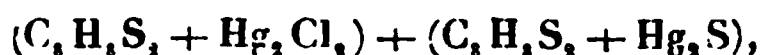
Il est assez clair que la formule



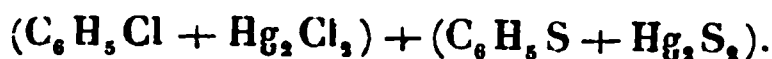
ne peut pas représenter la formule véritable de cette substance ; au contraire, l'analogie remarquable qui existe entre ses propriétés et celles du composé du mercure et du sulfure d'allyle semble indiquer clairement la similitude de leur constitution chimique ; similitude qui, comme nous allons le voir, sera justifiée par les propriétés du composé du platine. Je pense que cette substance contient un sulfure organique analogue au sulfure d'allyle, et dont la composition doit être représentée par la formule



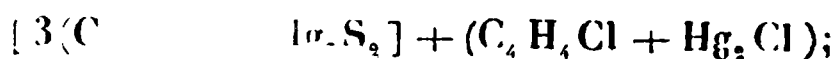
Je lui ai donné le nom provisoire de *sulfure d'odmyl* (du mot *οδμη*, *odor*), et je pense que la formule véritable de son composé avec le mercure est



symétrique de la formule du composé d'allyle, qui est



Deux différences importantes se présentent : d'abord dans le nouveau composé nous avons un sulfure, et non un chlorure de la base qui s'unit avec le sublimé corrosif ; ensuite, dans le second terme du composé, nous avons un sous-sulfure à la place d'un sulfure. Il est possible de rendre encore plus sensible l'analogie des formules des sulfures d'odmyl et d'allyle, en représentant le sulfure d'odmyl par  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ . Dans ce cas, le composé du mercure devient



mais cette formule est incompatible avec les réactions de ce corps, car elle exigerait la présence de calomel dans le composé, et le traitement par la potasse caustique indique qu'il n'y en a pas. Le corps, en effet, passe immédiatement au jaune, par la séparation de l'oxyde de mercure, tandis que, s'il y avait du calomel, il se précipiterait un sous-oxyde noir.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers le composé mercuriel en suspension dans l'eau, il devient rapidement noir, une odeur particulière se dégage en même temps que celle de l'hydrogène sulfuré, et, par la distillation, il passe une huile qui surnage au-dessus de l'eau. Elle est parfaitement transparente et incolore; son odeur est particulière, et ressemble à l'odeur nauséabonde que répandent certaines plantes ombellifères lorsqu'on les écrase. Dissoute dans l'alcool, elle donne, avec le sublimé corrosif, un précipité blanc soluble dans l'alcool bouillant, qui le laisse ensuite déposer sous forme de cristaux complètement semblables à ceux dont le composé avait été primitivement formé; avec le bichlorure de platine, cette solution donne un précipité jaune, légèrement soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Cette huile est, suivant toute probabilité, le sulfure d'odmyl  $C_8H_8S_2$ . Mais n'en ayant obtenu que de faibles quantités, je n'ai pu en faire encore l'analyse.

*Composé du platine.* — Lorsqu'on met en présence une solution de bichlorure de platine avec une solution alcoolique d'huile pure, un précipité jaune se manifeste; ce précipité ne tombe pas immédiatement au fond du vase, mais s'accroît lentement, pendant quelque temps, précisément comme avec le composé d'allyle. Les propriétés de ce précipité ne sont cependant pas constantes; elles varient selon les portions de l'huile que l'on a employées pour le produire: celui que l'on obtient au moyen de la portion la plus volatile est d'une belle couleur jaune soufre, tandis que la portion la moins volatile donne un précipité orange. Il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et l'éther; chauffé, il devient noir et dégage une huile dont l'odeur est absolument semblable à celle du composé du mercure: il reste du sulfure de platine, qui exige une haute température pour perdre tout son soufre, et laisse du platine métallique sous forme d'une masse argentée. Lorsqu'on le traite par le sulfhydrate d'ammoniaque, il se convertit en une poudre brune exactement semblable à celle que l'on obtient dans des circonstances analogues au moyen de l'allyle.

L'analyse du composé jaune n'a pas non plus donné de résultats satisfaisants: j'ai trouvé que la quantité de platine variait entre 43,06 et 49,66 pour 100. Le premier de ces résultats

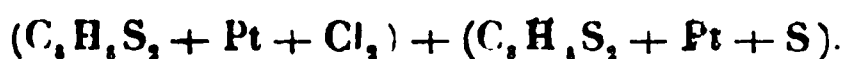
était obtenu avec le produit de l'huile la plus volatile, et le second avec celui d'une huile bouillant entre 300 degrés et 400 degrés Farhenheit. Les résultats intermédiaires provenaient d'huiles intermédiaires aussi. Les résultats obtenus avec les produits d'huiles bouillant aux plus hautes températures étaient remarquablement constants : ainsi, dans plusieurs expériences, j'ai trouvé 49, 49,51 et 49,66 pour 100 de platine ; ce qui semblerait indiquer l'existence d'un composé d'une moindre volatilité.

Le précipité obtenu de l'huile la plus volatile semble correspondre au composé du mercure que nous avons précédemment décrit. Je n'ai pu en faire qu'une analyse insuffisante pour établir sa composition, et je ne puis même affirmer que ce soit un produit homogène ; cependant, comme les résultats ne sont pas très-éloignés de la formule du composé du mercure, je les donne tels que je les ai trouvés.

I. 9,155 grains du composé du platine ont donné 7,474 d'acide carbonique et 3,294 d'eau.

II. 5,701 grains ont donné 2,455 de platine, c'est-à-dire 43,06 pour 100.

Ces résultats conduisent à une formule analogue à celle du composé du mercure,



| Expérience.    |       | Calcul. |                              |
|----------------|-------|---------|------------------------------|
| Carbone.....   | 22,26 | 20,83   | C <sub>16</sub> ..... 1200,0 |
| Hydrogène..... | 3,99  | 3,47    | H <sub>16</sub> ..... 200,0  |
| Platine.....   | 43,06 | 42,84   | Pt <sub>1</sub> ..... 2466,6 |
| Chlore.....    | "     | 15,38   | Cl <sub>2</sub> ..... 883,3  |
| Soufre.....    | "     | 17,48   | S <sub>4</sub> ..... 1005,8  |
|                | <hr/> | <hr/>   | <hr/>                        |
|                | "     | 100,00  | 5757,7                       |

L'analogie de ces substances avec l'allyle est du plus haut intérêt, comme montrant la possibilité de former artificiellement des substances semblables en constitution à un composé aussi remarquable, qui n'est pas le résultat d'une décomposition, mais qui existe dans un assez grand nombre de végétaux où il doit avoir pris naissance sous l'influence de circonstances très-différentes de celles que l'on peut faire naître artificiellement ; car ce corps ne peut exister à une haute température, il s'y décompose entièrement, et même au-dessous de son point d'ébullition. Malheureusement l'étude de cette substance est compliquée par la nécessité d'étudier ses composés au lieu du corps lui-même. S'il eût été possible de ..... directement de l'huile pure, la déter-



mination de sa constitution et de celle de ses composés aurait présenté comparativement peu de difficultés, et je serais arrivé à l'entier achèvement de mon travail avec moins de peine que ne m'en ont coûté ces résultats imparfaits. Un autre point important à étudier, est l'altération complète des produits de la décomposition de l'acide oléique, causée par la présence du soufre. Il ne se dégage pas d'acide sébacique, et vraiment aucun des produits ordinaires ne prennent naissance, bien que tous les composés qui se forment contiennent du carbone et de l'hydrogène en proportions égales, juste comme ils existaient dans les produits ordinaires : circonstance que l'on n'eût certainement pu prévoir, surtout eu égard à la quantité considérable d'hydrogène sulfuré qui se dégage.

L'huile qui reste après la séparation du composé du mercure compte encore le soufre au nombre de ses éléments ; mais je n'ai pas encore eu le temps de commencer des recherches sur cette partie de mon sujet. L'étude de ce point, aussi bien que de plusieurs autres touchant les composés déjà décrits, sera, je l'espère pour moi, l'occasion d'un prochain Mémoire.

~~~~~

NOTE

Sur un siphon propre à transvaser les liquides malfaisants, et sur une nouvelle disposition de l'appareil de Woolf ;

PAR M. TAUPENOT,

Professeur au collège de Romans (Drôme).

Quand on veut transvaser un liquide, tel que l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque, etc., on ne peut employer le siphon ordinaire, à cause des émanations dangereuses qu'on respirerait en l'amorçant.

En disposant sur le tube d'aspiration quatre boules, comme on voit dans la *fig. 1*, *Pl. VI*, on rend le siphon propre à transvaser toute espèce de liquides, et cela sans rien changer à la manière ordinaire d'opérer. La première boule *a* est placée à l'origine du tube d'aspiration. Ce tube se continue au-dessus de cette boule dans une longueur *ef* un peu plus grande que le diamètre de la deuxième boule *b*, puis il se coude successivement quatre fois en *f*, *g*, *h*, *i*, reprend sa direction première, et se termine, comme à l'ordinaire, vers le sommet de la branche *lk*. Les boules *b* et *c* sont de même capacité à peu près, et leur volume doit être au moins une fois

et demie celui de l'eau que le siphon peut contenir. Les boules *a* et *d* sont plus petites de moitié environ que les précédentes.

Voici la manière d'employer l'instrument :

On le dispose comme si l'on voulait transvaser un verre d'eau, et l'on aspire fortement. Quand la boule *c* est remplie, on retire le siphon du verre, et l'on débouche l'ouverture *l* : l'eau s'écoule des branches, et la boule *b* seule reste pleine. Le siphon est alors préparé pour transvaser un nombre indéfini de fois toute espèce de liquides : on s'en sert exactement comme du siphon ordinaire, et il est facile d'en comprendre le jeu.

Lorsqu'on aspire en *p*, l'eau de la boule *b* monte en *c* par le tube *hir* ; l'air des branches se loge, avec les émanations du liquide à transvaser, dans la boule *b*, au-dessus de l'eau, qui les empêche d'arriver à la bouche, et le siphon s'amorce.

L'écoulement est d'abord contrarié par l'aspiration qu'il produit en *o* ; mais une fois que l'air de la boule *b* a été entraîné, et que, par suite, le niveau primitif de l'eau s'est rétabli dans cette boule, il n'y a plus d'aspiration en *o*. Ainsi, le siphon a cet autre avantage, de ne point mêler d'air au liquide, ce qui empêche le titre de ce liquide de s'affaiblir autant, et de donner un jet plus volumineux pour le même diamètre de tube.

Il est visible que ce siphon peut servir tout aussi commodément que le siphon ordinaire pour transvaser les liquides non malfaisants, et qu'il serait inutile, dans ce cas, de remplir au préalable la boule *b*, si elle se trouvait vide.

Toutefois remarquons que, dans ce même cas d'un liquide sans émanations malfaisantes, la boule *a* empêche ce liquide lui-même de remonter à la bouche, ce qui arrive presque toujours avec le siphon ordinaire.

Cette boule *a* sert également, quand on transvase un liquide malfaisant, à recevoir ce liquide alors que, par sa vitesse acquise au moment de l'aspiration, il tend à remonter dans le tube par lequel on aspire : de cette manière, il ne vient pas se mêler à l'eau de la boule *b*.

Quant à la boule *d*, on pourrait, à la rigueur, la supprimer ; elle sert seulement à empêcher l'eau de la boule *b* de remonter à la bouche, dans le cas où l'on aspire trop fortement.

Pour vider la boule *b*, il suffit de renverser le siphon, et de souffler fortement par l'ouverture *p*.

Lorsqu'on construira le siphon en métal, il sera nécessaire que la partie *ir* soit de verre, afin qu'on puisse s'assurer du niveau de l'eau dans la boule *b*.

La disposition ordinaire de l'appareil de Woolf présente plusieurs inconvénients et luter avec soin, ou s'exposer à casser

presque tous les tubes de conduite si l'on veut forcer assez les bouchons pour qu'ils ferment sans être lutés. De plus, la rigidité des pièces fait aussi briser les tubes à la moindre secousse, ou bien détermine des fuites; enfin, on ne peut établir ou supprimer rapidement les communications. En remplaçant les tubes de conduite d'une seule pièce que l'on emploie ordinairement par trois tubes assemblés, comme on le voit *fig. 2*, on a, par un petit travail préalable, l'avantage de pouvoir monter et démonter l'appareil très-rapidement, ce qui est précieux lorsqu'on a une série d'opérations à faire.

On évite l'usage du lut, dont la préparation et l'application est toujours un ennui, et qui d'ailleurs résiste difficilement à une pression de plusieurs centimètres de mercure.

En effet, chaque tube droit *ad*, *bf*, portant son manchon *cd*, *ef*, fixé par les bouchons à frottement *c*, *e*, s'adapte isolément, par les bouchons *a*, *b*, aux tubulures des flacons. Il est donc facile d'obtenir que ces bouchons ferment exactement, même sous une forte pression, les tubulures qui les portent.

Quand ces tubes droits, qu'on peut appeler *raccords*, sont placés, il n'y a plus qu'à verser dans les manchons un peu de mercure ou d'eau salée, suivant le gaz que l'on veut produire, et à disposer les tubes en U, tels que *h*, qui établissent instantanément les communications.

Le mercure ou l'eau salée fait l'office de lut : il en faut donc une hauteur suffisante pour résister à la pression qui se produit dans les flacons, et c'est ce qui doit guider dans la longueur à donner aux manchons *rf*, *cd*.

Il est visible que, dans l'appareil ainsi monté, *fig. 3*, toutes les pièces jouant librement, il n'y a rien à craindre de la part des secousses. Ensuite la facilité qu'on a d'établir ou de supprimer instantanément les communications permet d'arrêter une opération qui marche mal, de changer un flacon dont l'eau est saturée ou salie, de renouveler rapidement les substances qui donnent le gaz.

Enfin, l'opérateur, en démontant l'appareil, n'est point fatigué par les émanations; car les flacons peuvent être séparés immédiatement en enlevant les tubes en U, puis fermés très-vite, en couvrant les tubes de conduite avec des tubes fermés : c'est ce que la *fig. 4* représente.

	SANG VEINEUX (veine jugu- laire).	SANG ARTÉRIEL (une mam- maire).	SANG (veine splé- nique).	SANG (veine porte).
Eau.....	778,9	750,6	746,3	702,3
Albumine.....	79,4	89,5	124,8	70,6
Globules et fibrine...	141,72	159,9	128,9	227,1

De cette expérience , et de celles que j'ai faites jusqu'à présent , il résulte , en définitive , ceci :

1°. Le sang veineux diffère , quant à la proportion de ses éléments , sur les divers points du système circulatoire , dans l'état physiologique.

2°. Le sang de la veine porte est remarquable par le chiffre élevé des globules et le chiffre peu élevé de l'albumine.

3°. Le sang de la veine splénique se distingue par le chiffre abaissé des globules et le chiffre élevé de l'albumine.

4°. Le sang artériel et le sang veineux diffèrent l'un de l'autre , ainsi qu'on l'a dit (quoiqu'on l'ait contredit souvent). Le premier renferme un peu plus de globules , et peut-être plus de fibrine. Dans ces diverses expériences , je ne parle pas de la fibrine toujours dosée avec les globules. La raison en est que , pour doser séparément la fibrine , il faut une quantité assez considérable de sang , attendu ses faibles proportions. Les animaux (chiens) sur lesquels j'ai expérimenté jusqu'ici ne fournissent pas , par les veines porte et splénique , une quantité de sang suffisante pour opérer le battage (l'opération par le lavage est d'ailleurs trop inexacte pour la tenter sur de faibles quantités).

Je viens de m'entendre avec le professeur d'anatomie d'Alfort , qui doit mettre un certain nombre de chevaux à ma disposition. J'aurai l'honneur de vous communiquer les résultats de mes nouvelles expériences.



TABLE DES MATIÈRES,

Tome XXI. (3^{me} Série.)

	Page.
Recherches sur les sophistications de la farine; par M. F. DONNY.....	5
Études sur l'essence de térébenthine; par M. AMÉDÉE CAILLIOT.....	27
• Observations sur les propriétés de la silice; par M. LÉONARD DOVERI (de Florence)	40
Recherches sur les tungstates; par M. AUGUSTE LAURENT...	54
Mémoire sur les amides de la naphthalidame; par M. J. DELBOS.	68
Nouveau procédé de tannage des cuirs; par M. A. TURNBULL.	74
Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides de nature différente dans les tubes de très-petits diamètres; par M. le D ^r POISEUILLE.....	76
• Études sur les acides du soufre; par M. JACQUELAIN.	110
Nouvelles combinaisons obtenues par l'action du chlore sur l'esprit-de-bois; par M. JULES BOUIS.....	111
Note sur l'équivalent du sélénium et de l'acide sélénieux; par M. F. SACC.....	119
Note sur un perfectionnement de l'alambic; par M. E. MAUMENÉ.....	127
Observations météorologiques du mois de juillet 1847...	128
Recherches sur certains phénomènes d'incandescence déterminés par l'électricité, et sur la décomposition de l'eau en ses éléments gazeux sous l'influence de la chaleur; par M. W.-R. GROVE. (Traduit par M. <i>Saint-Evre</i> .).....	129
Sur la théorie de la rosée; par M. MELLONI (Lettres à M. <i>Arago</i>).....	145
Considérations générales sur la fonction des poissons électriques; par M. CH. MATTEUCCI.. ..	160
Note sur une propriété analytique des fermentations alcoolique et lactique, et sur leur application à l'étude des sucres; par M. DUBRUNFAUT.....	160 ²
Note sur le glucose M. DUBRUNFAUT	178 ¹
• Action des hydropotaphes et des acides oxygénés; par M. CH. LECONTE.	180

	Pages.
Sur les biformiates de potasse et de soude; par M. A. BINEAU.	183
Lettre de M. FILHOL à M. <i>Dumas</i> , sur les matières azotées de la farine.....	187
Lettre de M. le D ^r A. BONNET à M. <i>Dumas</i> , sur le sang...	189
Observations météorologiques du mois d'août 1847.....	194
Recherches sur les phénomènes chimiques de l'évolution embryonnaire des oiseaux et des batraciens; par MM. A. BAUDRIMONT et MARTIN-SAINT-ANGE.....	195
Recherches sur la chaleur latente de fusion; par M. C.-C. PERSON.....	295
Recherches sur la dilatation et sur quelques autres propriétés physiques de l'acide sulfureux anhydre et du sulfite d'oxyde d'éthyle; par M. J.-ISIDORE PIERRE.....	336
Sur le phénomène de l'arc-en-ciel blanc; par M. A. BRAVAIS.	348
Sur l'indice de réfraction et la dispersion de la glace; par M. A. BRAVAIS.....	361
De l'intervention de la potasse ou de la soude dans la formation des chaux hydrauliques, des ciments, et en général des espèces minérales naturelles produites par la voie humide; par M. FRÉDÉRIC KUHLMANN....	364
Notice et analyses sur un hydrosilicate d'alumine trouvé à Montmorillon (Vienne); par MM. A. DAMOUR et SALVÉTAT.	376
Observations météorologiques du mois de septembre 1847..	384
Mémoire sur l'élasticité et la cohésion des principaux tissus; par M. G. WERTHEIM.....	385
Études sur le rapport qui existe entre le poids atomique, la forme cristalline et la densité des corps; par M. FILHOL..	415
Sur un nouveau dérivé chloré de la liqueur des Hollandais; par M. J.-ISIDORE-PIERRE.....	439
Perfectionnement apporté à la photographie sur papier; par M. BLANQUART-ÉVRARD.....	447
De la digestion des boissons alcooliques, et de leur rôle dans la nutrition; par MM. BOUCHARDAT et SANDRAS....	448
Mémoire sur la conductibilité des substances cristallisées pour la chaleur; par M. H. DE SENARMONT.....	457
Réflexions touchant les expériences que M. PERSOZ a présentées à l'Académie des Sciences, le 12 février 1844, sur l'engraissement des oies; par M. V.-A. JACQUELAIN.....	470
Procédé de fabrication économique du bichromate de potasse, des chromates de plomb et du bichromate de chaux; par M. V.-A. JACQUELAIN.....	478
Examen d'une matière grasse et d'une mèche trouvées dans une lampe antique; par M. H. BRACONNOT.....	484
Sur la couleur de la glace des glaciers et des eaux qui s'en écoulent; par M. J. DUBOCHER.....	488

Sur quelques produits de la distillation des huiles fixes avec le soufre; par M. THOMAS ANDERSON.....	492
Note sur un siphon propre à transvaser les liquides malfaisants, et sur une nouvelle disposition de l'appareil de Woolf; par M. TAUPENOT.....	503
Lettre de M. JULES BÉCLARD à M. <i>Dumas</i>	506
Observations météorologiques du mois d'octobre 1847....	509
Table des matières du tome XXI.....	510

PLANCHES.

- Pl. I.* — Sophistications de la farine. — Perfectionnement de l'alambic.
- Pl. II.* — Mouvement des liquides de nature différente, dans des tubes de très-petits diamètres.
- Pl. III, IV.* — Recherches de physiologie expérimentale sur les phénomènes de l'évolution embryonnaire des oiseaux et des batraciens.
- Pl. V.* — Recherches sur la chaleur latente de fusion.
- Pl. VI.* — Recherches sur certains phénomènes d'incandescence déterminés par l'électricité. — Siphon propre à transvaser les liquides malfaisants, et nouvelle disposition de l'appareil de Woolf. — Appareil pour la distillation des huiles fixes avec le soufre.

ERRATA.

Tome XIX.

Page 254, lignes 7 et 15, au lieu de fil de fer, lisez : fil de platine.

Tome XX.

Page 264, ligne 4, au lieu de 1^{er} mai, lisez : 1^{er} essai.

Page 264, ligne 5, au lieu de 2 mai, lisez : 2^e essai.

Page 264, ligne 6, au lieu de 3 mai, lisez : 3^e essai.

Page 265, ligne 4, au lieu de 314, 17, lisez : 314, 34.

Tome XXI.

Page 447, ligne 27 (dans quelques exemplaires), lisez : la formule $C^{12}H^{10}$.

FIN DE LA TABLE DU TOME VINGT ET UNIÈME.

E. DE BACHELIER,
Boulevard de la Chapelle, n° 12.

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

des de l'incubation
et de l'incubation

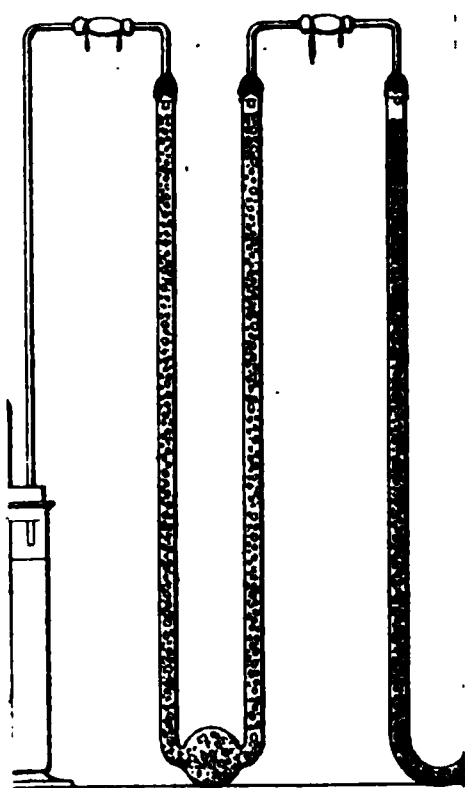
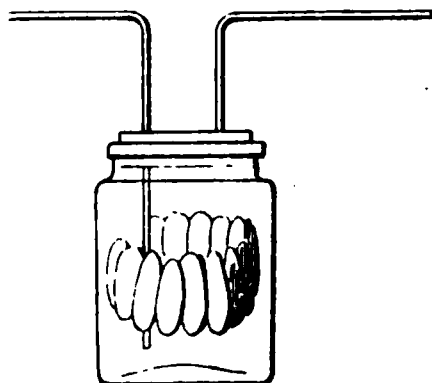


Fig. 8.



*oxydation des liquides malfaisants
à l'aide de l'appareil de Wolff;
M. Saupenot.*

Fig. 3.

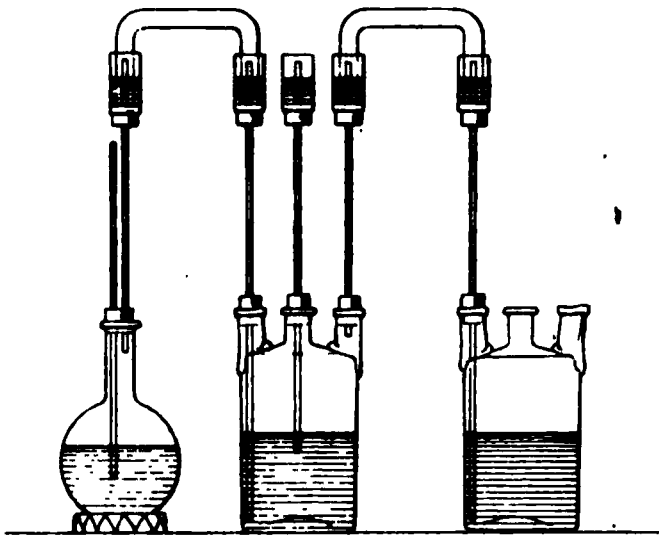
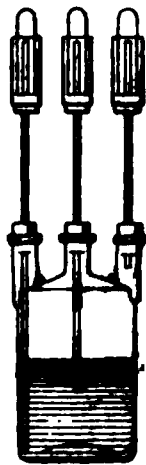


Fig. 4.



*oxydation des huiles fixes avec le soufre;
C. Thomas Anderson.*

